Kinetik der Brom-Abspaltung aus 1,2-Dibromiden
Umsetzung des 9-Amino-$\triangle^{4,10}$-Oktalins
mit salpetriger Säure

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

der

Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität

zu Tübingen

vorgelegt von

HANS WAIBLINGER

aus Wachbach Kr. Bad Mergentheim

1963

7557

Kinetik der Brom-Abspaltung aus 1,2-Dibromiden
Umsetzung des 9-Amino-$\triangle^{4,10}$-Oktalins
mit salpetriger Säure

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

der

Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität

zu Tübingen

vorgelegt von

HANS WAIBLINGER

aus Wachbach Kr. Bad Mergentheim

1963

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Tag der mündlichen Prüfung: 25. 7. 1963

Dekan: Prof. Dr. G. Möllenstedt

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Dr. h. c. W. Hückel

2. Berichterstatter: Prof. Dr. E. Bayer

Fotodruck PRÄZIS · Tübingen

Meinem hochverehrten Lehrer,
Herrn Professor Dr. Dr. h. c. Walter H ü c k e l,
unter dessen Anleitung ich diese Arbeit ausführte,
danke ich für seine zahlreichen Anregungen und die
mir stets erwiesene großzügige Förderung.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547607_0034

Inhalt

	Seite
Vorbemerkung	1
ABSCHNITT I	
Die Debromierung vic. Dibromide durch Jod-Ionen	
Einleitung	2
Darstellung der Dibromide	7
Dibrom-Dekaline	8
Darstellung der Oktaline	9
Sonstige Dibromide	14
Dipolmomente und Konstellation der Dibromide	14
Zur Berechnung der Dipolmomente	14
Die Dipolmomente der einzelnen Dibromide	16
Infrarot-Spektren	18
Kernresonanzspektren	25
Kinetik der Bromabspaltung	27
Versuch einer theoretischen Deutung der erhaltenen Ergebnisse	31
Anhang	
Die thermische Umlagerung des 2_a3_a-Dibrom-trans-Dekalins	36
Beschreibung der Versuche	
Verschiedene Verfahren zur Darstellung der einzelnen Oktaline	41
Allgemeine Vorschrift zur Bromierung der Olefine	54
Trennungsverfahren für Gemische von Dibromiden	55
Thermische Umlagerung des 2_a3_a-Dibrom-trans-Dekalins	58
Weitere Dibromide (Darstellungen)	60
Auswertung der Meßergebnisse der Bromabspaltung	67
Die Berechnung der R.G.-Konstanten	67
Aktivierungsenergien und -entropien	68
Kinetische Messungen	69
Tabellarische Zusammenfassung der Meßreihen	71
Dipolmomente	
Werte nach Guggenheim-Smith	88
Zur Berechnung nach Halverstadt-Kumler	91
Werte nach Halverstadt-Kumler	93

Seite

A B S C H N I T T II

Desaminierung von 9-Amino-$\Delta^{4,10}$-Oktalin 94

Einleitung 94

Reaktionsprodukt bei der Desaminierung 95

Zusammenfassung 97

Darstellung des 9-Amino-$\Delta^{4,10}$-Oktalins 98

Umsetzung des Amins 100

Sekundär gebildete Hexaline 105

Versuche zur Trennung der Desaminierungsprodukte 109

Zusammenfassung 113

Anmerkung zu den sekundär gebildeten Hexalinen 113

Diskussion der Versuchsergebnisse 114

Versuche zur Darstellung der zu erwartenden Hexaline nach anderen Methoden 116

Beschreibung der Versuche 120

Die Reduktion des 9-Nitroso-10-Chlor-Dekalins 120

1) mit Aluminium 120

2) mit Natriumborhydrid 121

3) mit Zink oder Eisen und Salzsäure 121

4) mit Zink und Eisessig 123

5) mit Lithiumaluminiumhydrid 124

Umsetzung von 9-Amino-$\Delta^{4,10}$-Oktalin mit salpetriger Säure 125

Präparative gaschromatographische Trennung der Hexaline 128

Hydrierung der Desaminierungsprodukte 129

Chromatographische Versuche 131

Versuche zur Darstellung der Hexaline nach anderen Methoden 132

$\Delta^{9,10}$-Oktalin und N-Bromsuccinimid 132

Abspaltung von Bromwasserstoff mit Chinolin

a) aus 9,10-Dibrom-trans-Dekalin 133

b) aus 2_a3_a-Dibrom-trans-Dekalin 134

$\Delta^{1,9\text{-}5,10}$-Hexalin nach Hückel und Wörffel 135

Versuche zur Darstellung des Acetats von $\Delta^{4,10}$-Oktalol-(1) (Diensynthese) 136

Pyrolyse des durch Diensynthese erhaltenen Acetatgemischs 142

Vorbemerkung

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit zwei voneinander weitgehend unabhängigen Problemen, und zwar einmal mit der Abspaltung von Brom aus vicinalen Dibromiden unter dem Einfluß von Jod-Ionen, zum andern mit der Desaminierung des 9-Amino- $\Delta^{4,10}$-Oktalins bei Einwirkung von salpetriger Säure. Beide Untersuchungen werden deshalb in getrennten Abschnitten behandelt.

A B S C H N I T T I

Die Debromierung vicinaler Dibromide durch Jod-Ionen

Einleitung

Die Untersuchung von Abspaltungsreaktionen, wie sie beispielsweise bei der Einwirkung von Alkali auf Halogenide eintreten, ließ bald erkennen, daß die Konfiguration der austretenden Partner von entscheidendem Einfluß auf die Geschwindigkeit der Reaktion sowie die Natur des gebildeten Olefins ist. Die Ergebnisse der Halogenwasserstoffabspaltung bei Chlorfumarsäure bzw. Chlormaleinsäure[1] sowie den isomeren 1,2-Dichloräthylenen[2] oder Stilbendibromiden[3] führten schließlich zu der Annahme einer trans-Abspaltung.

Eine klare Vorstellung über den Mechanismus derartiger Abspaltungsreaktionen erbrachten jedoch erst die Untersuchungen von W. Hückel und Mitarbeitern[4] am Beispiel der Toluolsulfonate der isomeren Menthole sowie verschiedener α- und ß-Dekalole und die kinetischen Messungen von Cristol und Mitarbeitern[5], so daß heute ein sehr genaues Bild über den Mechanismus dieser Reaktion besteht, der nach Ingold[6] unter dem Begriff E_2-Abspaltung in die Literatur eingegangen ist.

E_2-Reaktionen sind im allgemeinen Fall dadurch charakterisiert, daß durch nukleophilen Angriff ein Proton abgelöst wird, während synchron dazu in Nachbarstellung ein Substituent anionisch austritt und das an Stelle des Protons zurückbleibende Elektronenpaar die Doppelbindung bildet.

---

1) A.Michael, J.prakt.Chem. 52, 308 (1895)
2) G.Chavanne, Bull.soc.chim.(Belges) 26, 287 (1912)
3) P.Pfeiffer, Z.physik.Chem. 48, 40 (1904)
4) W.Hückel, W.Tappe und G.Legutke, Liebigs Ann.Chem. 543, 191 (1940)
5) S.J.Cristol, J.Amer.chem.Soc. 69, 338 (1947)
6) C.K.Ingold, "Structure and Mechanisme in Organic Chemistry" Kap.VIII, Cornell Univ.Press, Ithaka N.Y. 1953

Bei Einwirkung von Alkalijodid auf vic. Dibromide[7] wird Brom abgespalten unter Olefinbildung, wobei die Doppelbindung stets zwischen den beiden ursprünglich die Bromatome tragenden Kohlenstoffatomen eingeführt wird. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion läßt sich durch Titration des dabei ausgeschiedenen Jods verfolgen.

Verschiedene kinetische Untersuchungen[8] führten zu dem Ergebnis, daß es sich auch hierbei um eine bimolekulare Reaktion 2. Ordnung, also eine E_2-Reaktion im Sinne Ingolds handelt, zum mindesten so lange, als nicht eines der beiden Brom-Atome durch Nachbargruppen so stark aktiviert ist, daß es unter dem Einfluß eines ionisierenden Lösungsmittels (z.B. Methanol) spontan abdissoziieren kann.

Als Grundlage der kinetischen Messungen diente folgende Reaktionsgleichung:

$$R_1R_2CBr\text{-}CBrR_3R_4 + 3J' \longrightarrow R_1R_2C{=}CR_3R_4 + 2Br' + J_3'$$

deren Richtigkeit von R.T. Dillon[9] sichergestellt werden konnte.

Daß es sich auch hier um eine trans-Abspaltung handelt, wurde von Young, Winstein und Mitarbeitern[10] durch eine genaue Untersuchung der Reaktion am Beispiel der stereoisomeren 2,3-Dibrombutane geklärt.

---

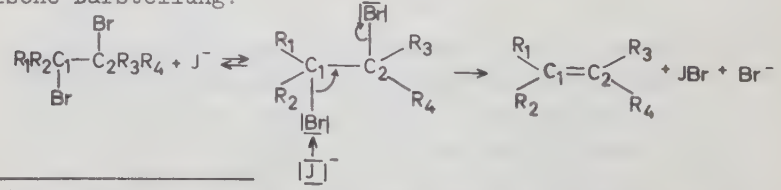
7) W.H.Perkin sen., J.chem.Soc.(London) 24, 437 (1871)
8) a) A.Slator, J.chem.Soc.(London) 1904, 1286; b) E.Biilman, Rec.trav.chim.Pays-Bas, 36, 319 (1916); c) C.F.van Duin, Rec.trav.chim.Pays-Bas, 43, 341 (1924); 45, 345 (1926); 47, 715 (1928)
9) R.T.Dillon, J.Amer.chem.Soc. 54, 952 (1932)
10) a) S.Winstein, D.Pressman u. C.D.Coryell, J.Amer.chem.Soc. 61, 1645 (1939)
b) W.G.Young, D.Pressman u. C.D.Coryell, J.Amer.chem.Soc. 61, 1640 (1939)

Auf Grund der Ergebnisse ihrer Messungen wurde von diesen Autoren ein Mechanismus postuliert, nach dem analog zu den durch Alkali induzierten Halogenwasserstoffabspaltungen der Angriff durch ein Jod-Anion erfolgt, das dabei ein Brom als Kation ablöst, wobei gleichzeitig unter dem Einfluß der sich bildenden negativen Ladung das zweite Brom als Anion abgestoßen wird. Dabei sollen im Übergangszustand die vier an der Reaktion beteiligten Zentren, nämlich Br_1-C_1-C_2-Br_2 in einer Ebene liegen und die beiden Brom-Atome trans zueinander stehen.

Dies entspricht dem von der Molekülspektroskopie her bekannten Franck-Condon-Prinzip, das von Rice und Teller[11] unter der Bezeichnung "principle of least motion" auf die Reaktionskinetik übertragen wurde. Und das besagt, daß die Wahrscheinlichkeit, daß eine Reaktion eintritt, dann am größten ist, wenn die beteiligten Atome schon vor der Reaktion in die Lage gebracht werden können, die sie in der entstehenden Verbindung einnehmen.

Wenn also die beiden abzuspaltenden Gruppen, im Fall der Dibromide die Bromatome, sich in extremer trans-Stellung zueinander und mit den C-Atomen in einer Ebene befinden, dann ist die Geometrie des entstehenden Olefins schon vorgebildet. Die nachher die -Bindung bildenden Elektronen schwingen bereits senkrecht zu der sich ausbildenden Ebene der im Olefin vorhandenen sp^2-Bastardbahnen, was die spätere Überlappung unter Ausbildung der -Bindung wesentlich erleichtert. Je leichter diese Anordnung erreicht wird, desto rascher kann die Abspaltung erfolgen.

Veranschaulichen läßt sich der Reaktionsablauf durch folgende, in Anlehnung an Young und Mitarbeiter[10b] gezeichnete schematische Darstellung:



11) F.O.Rice u. E.Teller, J.chem.Physics 6, 489 (1938)
S.a. W.Hückel, "Theoretische Grundlagen der organischen Chemie" 8.Aufl. Bd.2 S.615 f. Leipzig 1956

Bei offenkettigen Dibromiden ist eine coplanare trans-Einstellung infolge der mehr oder weniger freien Drehbarkeit um die C-C-Achse immer möglich.

Dibromide, bei denen dies nicht zutrifft, sind in cyclischen Verbindungen, beispielsweise beim Cyclohexan, zu finden. Hier treten nun sowohl Unterschiede der Konfiguration als auch der Konstellation auf. Während sich Konstellationsisomere beim Cyclohexan durch einfaches Umklappen des Rings ineinander umlagern lassen und daher im allgemeinen nicht zu trennen sind, ist dies bei Konfigurationsisomeren nicht der Fall. Geht man jedoch zu kondensierten Ringsystemen über, dann findet man auch Beispiele für fixierte Konstellationen. Die Grundsubstanz für derartige Verbindungen bei Sechsringen ist das trans-Dekalin. Hier läßt sich der Übergang eines Substituenten aus der einen in die andere Konstellation infolge der starren Ringverknüpfung nicht bewerkstelligen im Gegensatz zum cis-Dekalin, das wie das einfache Cyclohexan zum Umklappen befähigt ist.

Von den kinetischen Messungen der Abspaltungsreaktion an solchen Dibromiden mit fixierter Konstellation der Brom-Atome sind also Aufschlüsse zu erwarten über die Bedeutung der Möglichkeit eines coplanaren Übergangszustands für die Reaktionsgeschwindigkeit.

Vergleichende kinetische Messungen an einfachen cyclischen trans-1,2-Dibromiden verschiedener Ringgröße waren bisher nur von Weinstock, Lewis und Bordwell[12] ausgeführt worden. Die unterschiedliche Reaktionsfähigkeit von Konfigurationsisomeren wurde von Goering und Espy[13] am Beispiel von cis- und trans-Dihalocyclohexanen gezeigt.

Beispiele für Konstellationsanalysen von Dibromiden des Cholesterins und verschiedener Cholestene auf der Basis der unterschiedlichen Abspaltungsgeschwindigkeiten finden sich bei

---

12) J.Weinstock, S.N.Lewis u. F.G.Bordwell, J.Amer.chem.Soc. 78, 6072 (1956)

13) H.L.Goering u. H.H.Espy, J.Amer.chem.Soc. 77, 5023 (1955)

Barton und Mitarbeitern[14]. Leider liegen keine exakten Messungen vor. Hier handelt es sich um Verbindungen, bei denen die Konstellation der Brom-Atome durch die trans-Verknüpfung von Ring A und B festgelegt ist, genaue kinetische Daten wären deshalb von großem Interesse. Immerhin geht aus den Angaben von Barton hervor, daß die diaxiale Konstellation der Bromatome bei der Abspaltung stark begünstigt ist. Allerdings lassen sich diese Dibromide nicht ohne weiteres mit den sonst untersuchten vergleichen, da hier stets eine Methylgruppe am C_{10} steht, die, wie Barton[16] selbst zeigen konnte, von beträchtlichem Einfluß auf die Eigenschaften der Dibromide ist.

Konstellativ einheitliche Dibromide ohne störende Nachbargruppen sind beim trans-Dekalin möglich. Am geeignetsten für einen Vergleich mit dem trans-1,2-Dibrom-Cyclohexan schienen die beiden trans-2,3-Dibrom-trans-Dekaline, bei denen einmal die Bromatome in der a,a-, zum anderen in der e,e-Lage fixiert sind und wo in unmittelbarer Nähe keine Nachbargruppen vorhanden sind. Der Einfluß des zweiten Ringes auf die Reaktionsfähigkeit läßt sich mit Hilfe des entsprechenden, vom cis-Dekalin abgeleiteten Dibromids ermitteln (das cis-Dekalin ist ebenso wie das Cyclohexan zum Umklappen befähigt, so daß hier e,e- und a,a-Dibromide identisch sind).

Nach einer Arbeit von H. Leroux[15] sollten die beiden konstellationsisomeren trans-2,3-Dibrom-trans-Dekaline durch Addition von Brom an trans Δ^2-Oktalin zu erhalten sein. Eine gewisse Bestätigung dieser Annahme schienen die von Barton und Mitarbeitern[14c,16] gefundenen Resultate zu geben, wonach bei Bromaddition an Cholestene teilweise diäquatoriales Dibromid entsteht. Vorausgesetzt ist immer, daß stets trans-Addition erfolgt

---

14) a) D.H.R.Barton u. E.Miller, J.Amer.chem.Soc. 72, 1066 (1950)
b) D.H.R.Barton u. W.Rosenfelder, J.chem.Soc.(London) 1951, 1051
c) G.H.Alt u. D.H.R.Barton, J.chem.Soc.(London), 1954, 4285
15) H. Leroux, Ann.chim.phys.(8), 21, 458 (1910)
16) a) D.H.R.Barton, A.da S.Campos-Neves u. R.S.Cookson, J.chem.Soc.(London) 1956, 3500
b) D.H.R.Barton, Svensk Kemisk Tidskrift 71, 256 (1959) (Zusammenfassender Artikel)

Problemstellung:

Das Ziel der vorliegenden Untersuchung war nun einmal die Reindarstellung der beiden trans-2,3-Dibrom-trans-Dekaline, vor allem des e,e-Isomeren nach den Angaben von Leroux[15]. Die Konstellation sollte durch Messung der Dipolmomente bewiesen werden. Zur Erweiterung des vorliegenden Untersuchungsmaterials sollte die Geschwindigkeit der Brom-Abspaltung der beiden Isomeren sowie des trans-2,3-Dibrom-cis-Dekalins bestimmt werden.

Außerdem sollte das aus dem $\Delta^{9,10}$-Oktalin leicht zugängliche 9,10-Dibrom-trans-Dekalin vermessen werden, bei dem die diaxiale Lage der Brom-Atome extrem fixiert ist. Da es sich hier jedoch um eine Verbindung handelt, bei der das Brom beide Male an tert. Kohlenstoff gebunden ist, konnten die hier erhaltenen Ergebnisse nicht mit denen bei bisekundären Dibromiden verglichen werden. Um eine Vergleichsmöglichkeit mit dem freien Cyclohexan-System zu schaffen, sollte deshalb auch das bitertiäre 1,2-Dimethyl-1,2-Dibrom-Cyclohexan sowie das sek.tert. 1-Methyl-1,2-Dibrom-Cyclohexan dargestellt und vermessen werden.

Um außerdem eine Verbindung zwischen offenkettigen und cyclischen Dibromiden herzustellen, wurde noch das 2-Methyl-2,3-Dibrombutan mit sek.tert. Brom und das bitertiäre 2,3-Dimethyl-2,3-Dibrombutan in die Untersuchung einbezogen.

Darstellung der Dibromide

Vorbemerkung

Wie die Nacharbeitung der Leroux'schen Vorschriften[15] ergab, hatte er schon von vornherein wahrscheinlich kein reines trans-Δ^{2}-Oktalin in den Händen, vielmehr enthielt sein Kohlenwasserstoff noch trans-Δ^{1}-Oktalin. Das bei der Bromierung erhaltene Produkt erwies sich denn auch als Gemisch von trans-2_a3_a-Dibrom-trans-Dekalin (Schmp. 85°) und dem entsprechenden 1,2-Dibromid, dessen Schmelzpunkt zu 46° gefunden wurde. (Leroux gibt 41° an, von Hückel und Naab[17] wurde es mit einem Schmp. von 49-50° beschrieben). Nähere Angaben folgen im nächsten Abschnitt.

17) W.Hückel u. H.Naab, Liebigs Ann.Chem. 502, 136 (1933)

Durch Anlagerung von Brom an reines trans-Δ^2-Oktalin wurde nur das diaxiale Dibromid erhalten. Ebenso erfolgte reine diaxiale Addition an das trans-Δ^1-Oktalin. Die entsprechenden ee-Dibromide konnten dabei auch nicht in Spuren aufgefunden werden.

Diese ausschließliche diaxiale Addition des Broms paßt ausgezeichnet zu den Resultaten Bartons[14,16]. Dabei wird der Einfluß der angulären Methylgruppe in den Cholestenen deutlich, denn nach den hier vorliegenden Ergebnissen stimmt die Vermutung Bartons[+], daß derartige Additionsreaktionen stets axial erfolgen, und die 10 % diäquatoriales Dibromid, die er beispielsweise bei Bromierung von Δ^2-Cholesten erhält, sind diesem Einfluß der Methylgruppe zuzuschreiben, die beim Oktalin fehlt.

Darstellung der Dibromide

I) Dibrom-Dekaline

Die verschiedenen Dibromide wurden durch Anlagerung von Brom an die entsprechenden Oktaline dargestellt.

Anlagerung von Brom an trans-Δ^2-Oktalin ergab 2_a3_a-Dibrom-trans-Dekalin, aus cis-Δ^2-Oktalin entstand das trans-2,3-Dibrom-cis-Dekalin. Trans-1_a2_a-Dibrom-trans-Dekalin wurde durch Bromierung eines Gemischs von trans-Δ^1- und trans-Δ^2-Oktalin und fraktionierte Kristallisation der Dibromide erhalten; entsprechend wurde auch das trans-1,2-Dibrom-cis-Dekalin (Schmp. 38°) dargestellt. Voraussetzung für die Gewinnung der Dibromide war also zunächst die Reindarstellung oder weitgehende Anreicherung der einzelnen Oktaline.

+) S.Zit. 16b), dort S. 260: "... It would be reasonable in fact to suppose that all cyclic intermediates like (X) (Bromoniumion) or a protonated epoxide would afford diaxial products ..."

Trans- und cis- Δ^2-Oktalin

Wie von Hückel, Tappe und Legutke[4] beschrieben, soll das Tosylat des trans-cis-ß-Dekalols (Schmp. 75°) bei Behandlung mit Natriumäthylat bzw. Natriumisopropylat neben Äther und Alkohol reines trans- Δ^2-Oktalin liefern. Die Nacharbeitung dieser Versuche und die genaue gaschromatographische Analyse der erhaltenen Oktalinfraktion ergab jedoch, daß das Δ^2-Oktalin nur zu etwa 75 % entsteht, neben 25 % Δ^1-Oktalin (bezogen auf die Oktalinfraktion).

Auch das von Leroux[15] angegebene Darstellungsverfahren - Abspaltung von Wasser aus ß-Dekalol Schmp. 75° mit Kaliumhydrogensulfat - lieferte, wie an sich zu erwarten war, kein reines Δ^2-Oktalin, sondern ebenfalls ein Gemisch von etwa 60 % Δ^2- und 30 % Δ^1-Oktalin, sowie etwa 5 % $\Delta^{9,10}$- und 5 % eines Gemischs aus $\Delta^{1,9}$- und wahrscheinlich cis- $\Delta^{1,2}$-Oktalin. Da jedoch, um das Ergebnis nicht von vornherein unübersichtlich zu machen, reines trans- Δ^2-Oktalin als Ausgangssubstanz verwendet werden sollte, wurde ein anderer Weg zu seiner Darstellung eingeschlagen, und zwar über eine von verschiedenen Autoren[18,19,20,21] beschriebene und im Hause von W. Kraus[22,23] erprobte und angewandte Diels-Alder-Synthese.

Addition von Butadien an p-Benzochinon ergibt in glatter Reaktion $\Delta^{2,3-6,7}$-cis-Hexalindion-1,4. Dieses läßt sich wiederum ohne Schwierigkeit mit Zinkstaub und Eisessig in das entsprechende $\Delta^{6,7}$-cis-Oktalindion-1,4 überführen. Dazu ist zu bemerken, daß der Erfolg der Reduktion sehr stark von der Qualität des Zinkstaubs abhängt; während "Zinkstaub p.a." der Fa. Merck, Darmstadt, das Oktalindion in 78prozentiger Ausbeute, bezogen auf Chinon, lieferte, schlug ein unter denselben Be-

---

18) K.Alder und G.Stein, Liebigs Ann.Chem. 501, 276 (1933)
19) L.F.Fieser, J.Amer.chem.Soc. 70, 3167 (1948)
20) P.A.Robins u. J.Walker, J.chem.Soc.(London) 1958, 3293
21) H.B.Henbest, M.Smith u. A.Thomas, J.chem.Soc.(London) 1958, 3293
22) W.Kraus, Dissertation Tübingen 1962
23) W.Hückel und W.Kraus, Liebigs Ann.Chem. 654, 49 (1962)

dingungen durchgeführter Versuch mit "Zinkstaub rein" derselben Firma völlig fehl. Es ist dies dieselbe Erscheinung, die auch schon bei der Reduktion des 9-Nitroso-10-Chlordekalins zum 9-Amino- $\Delta^{4,10}$-Oktalin beobachtet wurde. (s.S. 123).

Um zum trans- Δ^{2}-Oktalin zu gelangen, müßte das cis-verknüpfte Dion in das entsprechende trans-verknüpfte umgelagert werden. Nun gelingt diese Umlagerung zwar leicht beim gesättigten Diketon, sie stößt jedoch, wie schon von Alder und Stein[18] festgestellt wurde, beim ungesättigten auf Schwierigkeiten.

Ein Weg zur Überführung des cis-Oktalindions in das entsprechende trans-Isomere wird neuerdings sowohl von Henbest und Mitarbeitern[21], als auch von Robins und Walker[20] beschrieben. Nach Henbest[21] erfolgt die Umlagerung in Dioxan mit verd Natronlauge und führt zu einer Verbindung mit einem Schmelzpunkt von 157-160°. Nach Robins und Walker wird in Chloroform mit HCl-Gas umgelagert, was jedoch zu einem Produkt mit einem Schmelzpunkt von 96-97° führt. Die Ausbeuten werden mit 20 bzw. 40 % angegeben. Der Versuch, nach diesen beiden Methoden zum trans-Oktalindion zu gelangen, ergab infolge der schlechten Ausbeuten sowie der durch die beiden verschiedenen Schmelzpunktsangaben bedingten Unsicherheit in der Beurteilung der Reaktionsprodukte nur unbefriedigende Ergebnisse. Deshalb wurde dieser Darstellungsweg nicht weiter verfolgt.

Dagegen wurde bei einer direkten Reduktion des cis-Dions nach Wolff - Kishner in der von Huang - Minlon[24] angegebenen Variante in 80prozentiger Ausbeute ein Oktalingemisch erhalten, das laut Gaschromatogramm zu 70 % aus trans- und zu 30 % aus cis- Δ^{2}-Oktalin bestand.

Dieses Ergebnis wurde durch eine etwa gleichzeitig erschienene Arbeit von W.S. Johnson und Mitarbeitern[25] bestätigt.

Da der große Unterschied der Retentionszeiten der beiden iso-

---

24) Huang-Minlon, J.Amer.Soc. 68, 2487 (1946)

25) W.S.Johnson, V.J.Bauer, J.L.Margrave, M.A.Frisch, L.H.Dregel und W.N.Hubbard, J.Amer.chem.Soc. 83, 611 (1961)

meren Oktaline im Gaschromatogramm auch auf einen beträchtlichen Unterschied der Siedepunkte schließen ließ, wurde das Gemisch über eine Drehbandkolonne fraktioniert, was eine hervorragende Trennung der beiden Oktaline erbrachte.

Das auf diese Weise erhaltene trans- Δ^2-Oktalin stimmte in seinen physikalischen Daten mit den von Johnson und Mitarbeitern[25] angegebenen Werten überein, es wies jedoch zum Teil erhebliche Unterschiede zu den von W. Hückel und Mitarbeitern[4] gefundenen Werten auf (s.S.50) . Besonders augenfällig ist der hohe Schmelzpunkt, der für das reine Oktalin bei $-3,5^{\circ}$ liegt, während das durch Alkoholatspaltung aus dem Tosylat des ß-Dekalols (Schmp. 75°) erhaltene Oktalin einen Schmelzpunkt von -14° besaß.

Um zum cis- Δ^2-Oktalin zu gelangen, wurde zunächst der Versuch unternommen, das cis- $\Delta^{6,7}$-Oktalindion-1,4, in Analogie zu einer von J.Strumza und D.Ginsburg[26] gegebenen Vorschrift, mit Lithium-Aluminium-Hydrid zum ungesättigten cis-Diol zu reduzieren. Dieses sollte dann durch Reduktion seines Di-Tosylats mit Lithium-Aluminium-Hydrid in das cis- Δ^2-Oktalin übergeführt werden.

Der Versuch wurde jedoch auf der Stufe des Oktalindiols abgebrochen, da inzwischen, wie schon beschrieben, durch Drehbanddestillation auf wesentlich einfachere Weise ein gaschromatographisch nahezu völlig reines cis- Δ^2-Oktalin erhalten worden war.

Trans- Δ^1-Oktalin

Das trans- Δ^1-Oktalin wurde zunächst nicht rein dargestellt, sondern nur im Gemisch mit dem trans- Δ^2-Oktalin, da es sich auf Grund von Vorversuchen zeigte, daß sich die beiden daraus durch Brom-Anlagerung entstehenden Dibromide relativ leicht durch fraktionierte Kristallisation trennen lassen.

Gemische von trans- Δ^1- und trans- Δ^2-Oktalin werden, wie

---

26) J.Strumza und D.Ginsburg, J.Chem.Soc.(London) 1961, 1510

schon erwähnt, sowohl bei der Alkoholatspaltung des Tosylats von trans-cis-ß-Dekalol (Schmp. 75°), als auch durch direkte Wasserabspaltung aus dem Alkohol selbst mit Hilfe von Kaliumhydrogensulfat erhalten. Bei der letzteren Methode ist jedoch immer mit Umlagerungen zu $\Delta^{1,9}$- bzw. $\Delta^{9,10}$-Oktalin zu rechnen, da es sich um eine Abspaltung im sauren Milieu handelt; bekanntlich liefern ja sämtliche Dekalole bei der Behandlung mit Zinkchlorid überwiegend $\Delta^{9,10}$-Oktalin.

Die einfachste Methode, die zugleich die beste Ausbeute und das günstigste Isomerenverhältnis liefert, ist jedoch die Pyrolyse des Acetats von ß-Dekalol (Schmp. 75°). Das dabei in 86prozentiger Ausbeute entstehende Oktalingemisch besteht nach der gaschromatographischen Analyse zu etwa 57 % aus Δ^{1}- und zu 43 % aus Δ^{2}-Oktalin+). Da eine Pyrolyseapparatur im Hause schon zur Verfügung stand[22], wurde deshalb der größte Teil des zur Darstellung der beiden trans-Dibromide verwendeten Oktalingemischs nach dieser Methode bereitet.

Um jedoch als Vergleichssubstanz das trans-1,2-Dibrom-trans-Dekalin in eindeutiger Weise darstellen zu können, wurde auch das trans- Δ^{1}-Oktalin rein dargestellt, und zwar durch Isopropylatspaltung des Tosylats von trans-trans- α-Dekalol[4] (Schmp. 62°). Hierbei entsteht im Gegensatz zur analogen Spaltung des Tosylats von trans-cis-ß-Dekalol (Schmp. 75°) ein einheitliches trans- Δ^{1}-Oktalin, was auch, bedingt durch das Fehlen eines trans-ständigen Wasserstoffs in 9-Stellung, nicht anders zu erwarten war. Daneben wird im Reaktionsprodukt sehr viel Ausgangsalkohol gefunden infolge Spaltung an C-OS Bindung.

Am günstigsten wäre für trans- $\Delta^{1,2}$ die Pyrolyse der Acetate von trans- α-Dekalol (Schmp. 49°), da hierbei kein Isomeres entsteht. Doch ist gerade dieses nicht leicht zugänglich.

Das 9,10-Dibrom-trans-Dekalin wurde vom ß-Naphthol aus dargestellt. Dieses wurde durch Druckhydrierung mit Raney-Nickel in ein Gemisch der isomeren ß-Dekalole überführt. Aus diesem

---

+) Vergl. D.Rücker, Dissertation, Tübingen

Isomerengemisch wurde mit Zinkchlorid[27] bzw. Phosphorpentoxyd[28] Wasser abgespalten und das dabei neben andern Isomeren entstehende $\Delta^{9,10}$-Oktalin über sein Nitrosochlorid rein gewonnen[27]. Aus diesem wurde mit Natriummethylat das reine $\Delta^{9,10}$-Oktalin regeneriert[27] und durch Bromierung in das trans-Dibromid überführt.

Bemerkung zum Schmelzpunkt des 9,10-Dibrom-trans-Dekalins

Wie aus Literaturangaben[27,29] hervorgeht, sollte der Schmelzpunkt 163° betragen. Nach den eigenen Erfahrungen und wie auch von van der Linden[30] angegeben wird, liegt dieser jedoch häufig unter 160° (gefunden 155-157°). Von Borsche und Lange[31] wurde dagegen ein Dibromid mit Schmelzpunkt 170° gefunden, das auf Grund eines Mischschmelzpunktes ebenfalls als 9,10-Dibrom-trans-Dekalin identifiziert werden konnte[27]. Eine Erklärung für diese Unterschiede könnte darin zu suchen sein, daß der Schmelzpunkt, bei dem gleichzeitig Zersetzung eintritt, stark von der Dauer des Erhitzens abhängt. Wird die Substanz bei Zimmertemperatur in den Schmelzpunktsapparat eingebracht und langsam aufgeheizt, dann verfärbt sie sich schon in der Nähe von 150° und schmilzt bereits bei 155-157°. Heizt man dagegen den Apparat auf 150° vor, dann erreicht der Schmelzpunkt etwa 163°.

2,3-Dibrom-trans-Dekalin vom Schmelzpunkt 89°

Gegen Ende der Arbeit wurde ein weiteres 2,3-Dibrom-trans-Dekalin mit einem Schmelzpunkt von 88,4-89° durch thermische Umlagerung des 2_a3_a-Dibromids (Schmp. 85°) erhalten. Daß es sich hierbei um ein Dibromid des trans- Δ^2-Oktalins handelt,

---

27) W.Hückel, R.Danneel, A.Schwartz u. A.Gercke, Liebigs Ann. Chem. 474, 121 (1929)
28) W.P.Campbell u. G.Harries, J.Amer.chem.Soc. 63, 2724 (1941) s.a. Houben-Weyl "Methoden der organischen Chemie", 4.Aufl. 1955 Bd.IV, 2, S.809
29) R.P.Linstead, Chem. and Industry 56, 510 (1937)
30) I.A.van der Linden, Proefschrift Leiden 1958
31) W.Borsche u. E.Lange, Liebigs Ann.Chem. 434, 226 (1923)

konnte bewiesen werden. Eine Entscheidung zwischen dem e,a-cis- und dem e,e-trans-Dibromid, um die es sich hier nur handeln kann, ist jedoch noch nicht möglich. (Näheres darüber s.S. 36 ff.)

Weitere Dibromide

Die methylsubstituierten Dibromcyclohexane sowie die entsprechenden Dibrombutane wurden auf analoge Weise durch Bromierung der entsprechenden Olefine erhalten. Diese wurden wiederum nach bekannten Vorschriften dargestellt. Nähere Einzelheiten darüber finden sich im experimentellen Teil dieser Arbeit.

Dipolmomente und Konstellationen der Dibromide

Über die Konstellation der Dibromide kann das Dipolmoment Auskunft geben. Bei koplanarer Anordnung ist es Null. Ein Moment zeigt durch seine Größe an, ob eine bestimmte Konstellation einheitlich vorliegt oder ob Konstellationsisomere im Gleichgewicht miteinander vorhanden sind. Ist es nur klein, so kann in diesem Gleichgewicht ein momentfreies Konstellationsisomeres überwiegen oder es kann durch Deformation der momentfreien Konstellation infolge innermolekularer Wechselwirkungen zustande kommen.

Zur Berechnung der Dipolmomente

Der Berechnung der Dipolmomente wurde das Verfahren von Guggenheim[32] zugrunde gelegt. Die von ihm gegebene Gleichung enthält als Meßwerte nur die DK- und n_D-Werte der Lösung, ε_{12} und n_{12}, für welche die Mischungsregel als gültig angenommen wird, und diese Größen für das reine Lösungsmittel. Die Anwendbarkeit dieses Verfahrens beschränkt sich, wie auch die anderer Methoden, auf Konzentrationen im Debye-Gebiet, also unter 0,01 molar. An Stelle des in Guggenheims Gleichung auftretenden Molenbruchs ist, der von Smith[33] gegebenen Variante

---

32) E.A.Guggenheim, Trans.Farad.Soc. 45, 714 (1949)
33) J.W.Smith, Trans.Farad.Soc. 46, 394 (1950)

folgend, der Gewichtsbruch w_2 der gelösten Substanz, $w_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2}$, gewählt worden, der zu dessen molarer Konzentration in der Beziehung $c_2 = \frac{w_2}{M_2 v_{12}}$ steht, wobei v_{12} das spezifische Volumen der Lösung = $1/d_{12}$ bedeutet. Ferner steckt in der von Smith gegebenen Formel

$$^2 = \frac{27}{4} \frac{kT}{N_L} M_2 v_1 \cdot \frac{1}{(\varepsilon_1 + 2)^2} \cdot \lim_{w_2 \to 0} \left(\frac{\partial \varepsilon_{12}}{\partial w_2} - \frac{\partial n_{12}}{\partial w_2} \right)$$

(es geht für lim $w_2 \to 0$ v_{12} in v_1 über)

die Vereinfachung, daß $\varepsilon_1^2 = n_1^2$ gesetzt ist, was bei Cyclohexan als Lösungsmittel einen Fehler von höchstens 0,25 % ausmachen kann. In polaren Lösungsmitteln dürfte der Fehler erheblich größer sein. Nach Smith gestattet diese Methode einen Vergleich von Dipolmomenten verschiedener Verbindungen im gleichen Lösungsmittel, dagegen lassen sich Dipolmomente einer Verbindung in verschiedenen Lösungsmitteln nicht ohne weiteres vergleichen.

Die Methode hat andern gegenüber den Vorzug, daß sie eine physikalisch sinnvolle Annahme für die Größe der nicht erfaßbaren Atompolarisation enthält. Guggenheim nimmt nämlich an, daß sich die Atompolarisationen wie die Molvolumina verhalten. Dadurch läßt sich die Atompolarisation des gelösten Stoffs durch die des Lösungsmittels, falls es unpolar ist, und durch die Molvolumina ausdrücken.

Ganz allgemein wird diese Methode, wie alle andern auch, gute Werte liefern, solange μ größer ist als 1 Debye. Wird μ kleiner als 0,7 D, dann versagen alle Rechenverfahren, da überall die Orientierungspolarisation als Differenz der aus der DK berechneten Gesamtpolarisation und der über den Brechungsindex zugänglichen Elektronenpolarisation bestimmt wird. Bei kleinen Dipolmomenten fällt dann naturgemäß die vernachlässigte Atompolarisation immer stärker ins Gewicht, je kleiner μ ist. Hier dürfte das Verfahren von Guggenheim und Smith den andern überlegen sein, da schon in der Bestimmungsgleichung für μ eine Annahme für die Atompolarisation enthalten ist.

Eine kritische Untersuchung dieses Rechenverfahrens findet sich

bei F. Moll und E.Lippert[34].

Am Beispiel des 9,10-Dibrom-trans-Dekalins und des 2-Methyl-2,3-Dibrombutans wurde das Dipolmoment außerdem nach der sonst allgemein üblichen und auch von v.d.Linden[30] verwendeten Methode von Halverstadt-Kumler[35] berechnet. Während die erhaltenen Momente beim 2-Methyl-2,3-Dibrombutan mit 1,25 bzw. 1,27 D ausgezeichnet übereinstimmen, treten beim 9,10-Dibrom-Dekalin größere Differenzen auf; nach Guggenheim-Smith wird ei Moment von 0,08 D erhalten, während das Halverstadt-Kumler'sch- Verfahren ein solches von 0,44 D ergibt, das etwa mit dem von van der Linden ermittelten übereinstimmt. (0,2 D in Tetrachlorkohlenstoff, 0,4 D in Benzol).

Die Dipolmomente der einzelnen Dibromide

Nach Beginn der vorliegenden Untersuchung wurde die Arbeit von van der Linden[30] bekannt, in welcher die Dipolmomente von drei der obengenannten Dibromdekaline und von einem trans-1,9-Dibrom-Dekalin bestimmt worden sind. Mit den bereits am 9,10-Dibrom-trans-Dekalin und trans-2,3-Dibrom-trans-Dekalin gemessenen Werten besteht Übereinstimmung, weshalb hier auf die Messung am trans-2,3-Dibrom-cis-Dekalin verzichtet wurde.
Die gefundenen Dipolmomente sind in der letzten Spalte der Tabelle 2 zusammengefaßt.
Die im folgenden gemachten Konstellationsangaben beziehen sich stets auf die Brom-Atome.

Danach besitzt das 9,10-Dibrom-trans-Dekalin die erwartete reine diaxiale Konstellation. Die von dieser geforderte Zentrosymmetrie des Moleküls folgt auch aus dem Vergleich von Infrarot- und Ramanspektren[30].
Trans-2,3-Dibrom-trans-Dekalin mit 1,1 D besitzt, wie auch aus dem IR-Spektrum zu erkennen ist (s.S. 20), dieselbe Konstellation. Das kleine Moment ist wahrscheinlich die Folge einer geringen Deformation, doch kann die Beimengung eines a,e-Kon-

---

34) F.Moll u. E.Lippert, Z.Elektrochem. 58, 853 (1954)
35) J.F.Halverstadt u. W.D.Kumler, J.Amer.chem.Soc. 64, 2988 (1942)

stellationsisomeren, entstanden durch Übergang des einen Rings in die bewegliche Form, nicht ausgeschlossen werden[30]. Aufschluß darüber würde die Beobachtung der Temperaturabhängigkeit des Dipolmomentes geben.
Beim trans-1,2-Dibrom-trans-Dekalin wurde auf die Messung des Dipolmoments verzichtet, da aus der fast völligen Übereinstimmung seiner Abspaltungsgeschwindigkeit sowie dem Fehlen von äquatorialen C-Br-Banden im IR-Spektrum (s.S. 20) auch auf gleiche Konstellation wie beim 2,3-Dibromid geschlossen werden konnte.

Das trans-2,3-Dibrom-cis-Dekalin entspricht mit seinem Moment von 3,2 - 3,3 D[30] einer nahezu reinen e,e-Konstellation. (Eine e,a-Konstellation, wie sie bei den cis-2,3-Dibrom-cis-Dekalinen zu erwarten ist, ließe sich durch das Dipolmoment nicht unterscheiden, setzt man jedoch die Gültigkeit des Prinzips der trans-Addition von Brom an Doppelbindungen voraus, können diese hier nicht vorhanden sein).

Die angenommene Konstellation läßt sich auch aus IR- und Kernresonanzspektren ableiten (s.S. 21).
Dieses Überwiegen der ee-Konstellation ist verständlich, vergleicht man das Dibromid mit dem 1,2-Dibromcyclohexan, bei dem in unpolaren Lösungsmitteln die ee-Konstellation, wie aus Dipolmomentmessungen von Kwestroo, Meijer und Havinga[36] hervorgeht, zu 32 % vorliegt. Während beim freien Cyclohexan nur axiale Wasserstoffe den Übergang in die in Bezug auf die beiden Bromatome ungünstigere äquatoriale Lage bewirken, steht beim trans-2,3-Dibrom-cis-Dekalin die eine Ringverknüpfung axial und die dadurch bedingte Wechselwirkung mit dem in 3-Stellung stehenden axialen Brom ist wohl beträchtlich größer als die eines Wasserstoffs, so daß das Brom in verstärktem Maße in die e-Lage ausweicht (s.Abb.1).

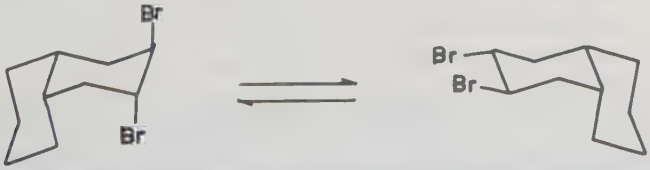


Abb.1)
Konstellationsgleichgewicht des trans-2,3-Dibrom-cis-Dekalins

36) W.Kwestroo, F.A.Meijer u. E.Havinga, Rec.trav.chim.Pays-Bas 73, 717 (1954)

Beim 1-Methyl-1,2-Dibromcyclohexan läßt sich aus dem Moment von 1,42 D ein Anteil der ee-Konstellation von etwa 17 % errechnen, vorausgesetzt, daß es sich um ein reines Konstellationsgleichgewicht ohne Deformation handelt.
Für das 1,2-Dimethyl-1,2-Dibromcyclohexan ergibt das Moment bon 0,64 D, das allerdings wegen seiner geringen Größe mit Vorbehalt zu betrachten ist (vergl. S. 15), noch etwa 4 % ee-Form. Demnach scheint also die Störung einer Methylgruppe durch Wasserstoffe größer zu sein als die eines Broms.

Auch beim 2-Methyl-2,3-Dibrombutan mit 1,25 D liegt keine reine trans-Konstellation vor, ebenso beim 2,3-Dimethyl-2,3-Dibrombutan mit 1,01 D, bei dem sie auf Grund der dadurch bedingten Symmetrie an sich zu erwarten wäre.

Infrarot - Spektren+)

Über Konstellationsanalysen an Dibromcyclohexanen mit Hilfe der IR-Spektroskopie wurde schon von verschiedenen Seiten berichtet[37,38,39]. Als Grundlage dienten stets die C-Br-Valenzbanden, die je nach Konstellation bei verschiedenen Frequenzen erscheinen. Für 1,2-Dibromide wurde von Atkinson und Lunde[38] der äquatorialen C-Br-Schwingung eine Bande bei 685 cm^{-1}, der

---

+) Die für die Konstellationsanalyse der Dibromide wesentlichen C-Br-Valenzbanden liegen im KBr-Bereich des Spektrums so daß sie mit dem im Hause verfügbaren Spektrographen mit NaCl-Prisma nicht erfaßt werden konnten. Sie wurden deshalb wie auch die Kernresonanzspektren von Herrn Dr.W.Brügel bei der Badischen Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen/Rhein, aufgenommen. Der Firma und insbesondere Herrn Dr. Brügel, der mir auch bei der theoretischen Deutung der Spektren behilflich war, möchte ich deshalb an dieser Stelle für die bereitwillige Unterstützung herzlich danken.

37) P.Klœboe, J.J.Lothe u. K.Lunde, Acta chem.Scand. 11, 1677 (1957)

38) V.A.Atkinson u. K.Lunde, Acta chem.Scand. 14, 2139 (1960

39) F.R.Jensen u. L.H.Gate, J.org.Chem. 25, 2075 (1961)

axialen eine bei 655 cm^{-1} zugeordnet. Jensen und Gate[39] fanden bei 1,4-Dibromcyclohexanen 705 cm^{-1} für C-Br_e und 685 cm^{-1} für C-Br_a. Von Mortimer, Blodgett und Daniels[40] wurde festgestellt, daß die Frequenz vom primär zum tertiär gebundenen Halogen abfällt. Bei einfachen Alkylbromiden liegen die C-Br-Valenzschwingungen im allgemeinen im Bereich von 500 - 600 cm^{-1} [41]. Die Banden sind von mittlerer bis starker Intensität und verstärken sich, je mehr Bromatome im Molekül vorhanden sind. Das Auftreten von zwei Banden für identische C-Br-Bindungen, z.B. im Chloroform 538 und 656 cm^{-1}, wird der symmetrischen und der asymmetrischen Valenzschwingung in Bezug auf das am gleichen C-Atom stehende Wasserstoffatom zugeschrieben.

Am Beispiel des 3-Methyl-2,3-Dibromcholestans wurden von Barton[16a] der aa-Konstellation des Broms zwei Banden bei 537 und 547 cm^{-1}, der ee-Konstellation zwei bei 752 und 804 cm^{-1} zugeordnet.

---

40) F.S.Mortimer, R.B.Blodgett u. F.Daniels, J.Amer.chem. Soc. 69, 822 (1947)

41) L.J.Bellamy, "The Infrared Spectra of Complex Molecules" Methuen & Co. London 1959

Abb. 2-5: IR-Spektren der Dibromide im KBr-Bereich

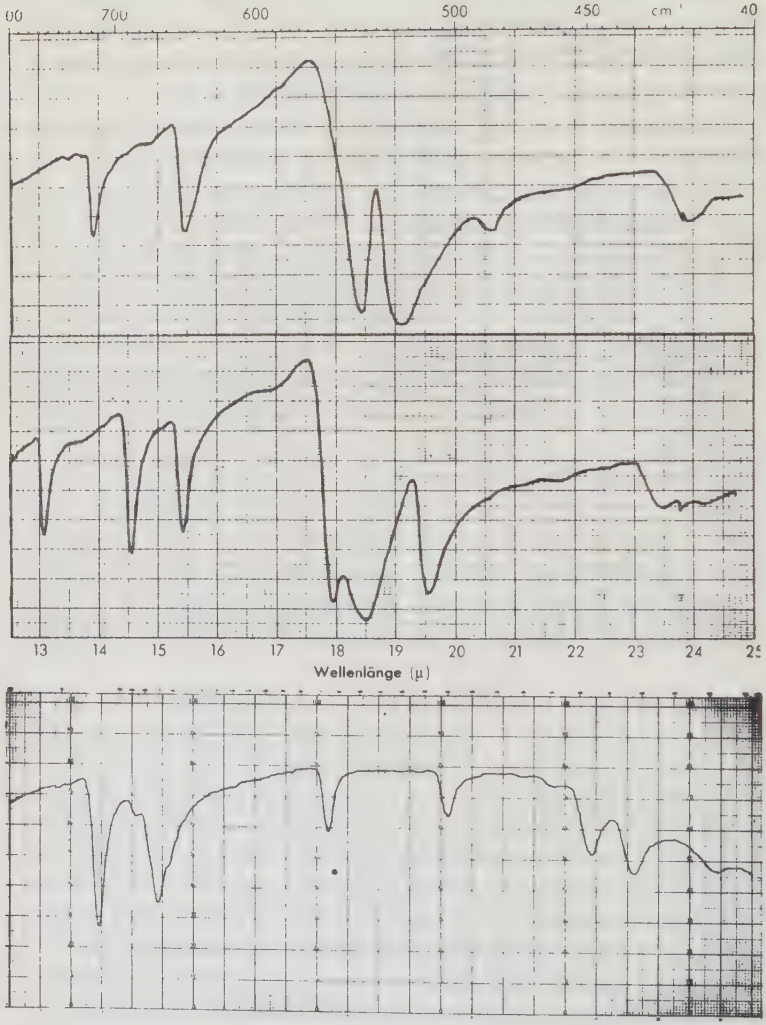


Abb. 2 a) 2_a3_a-Dibrom-trans-Dekalin
b) 1_a2_a-Dibrom-trans-Dekalin
c) 2_e3_e-Dibrom-trans-Dekalin (?) Schmp.89°

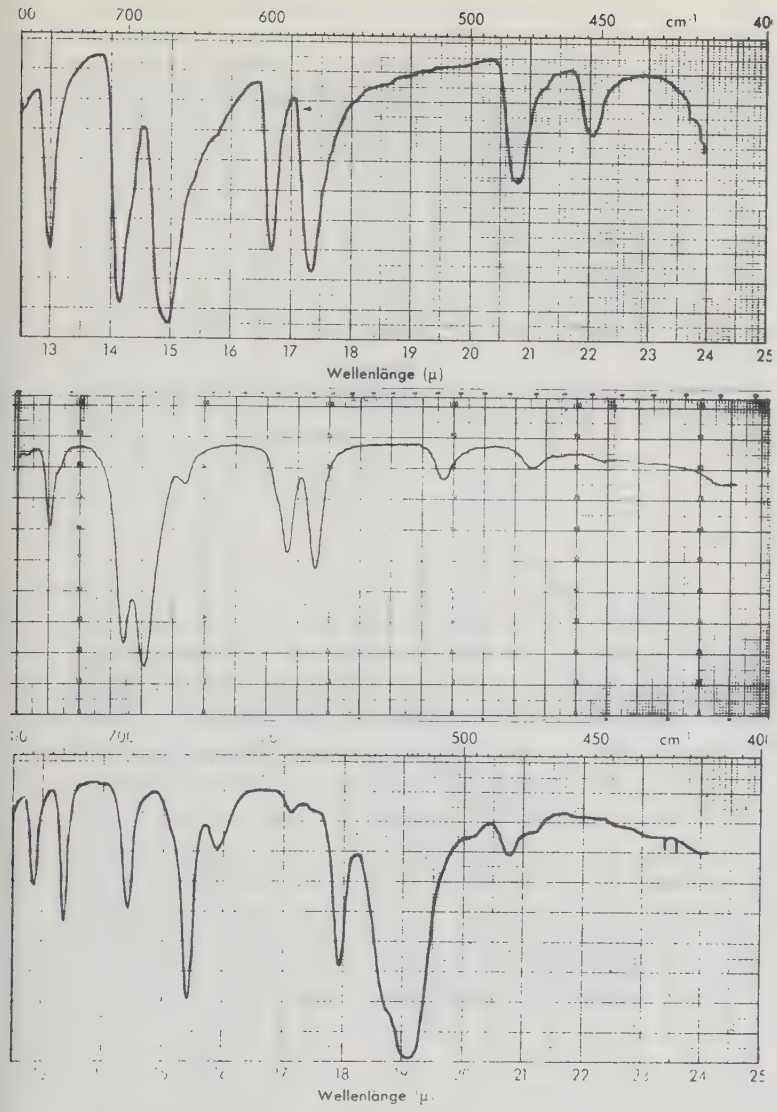


Abb. 3 a) trans-2,3-Dibrom-cis-Dekalin
b) trans-1,2-Dibrom-cis-Dekalin (Schmp.38°)
c) 1-Methyl-trans-1,2-Dibrom-Cyclohexan

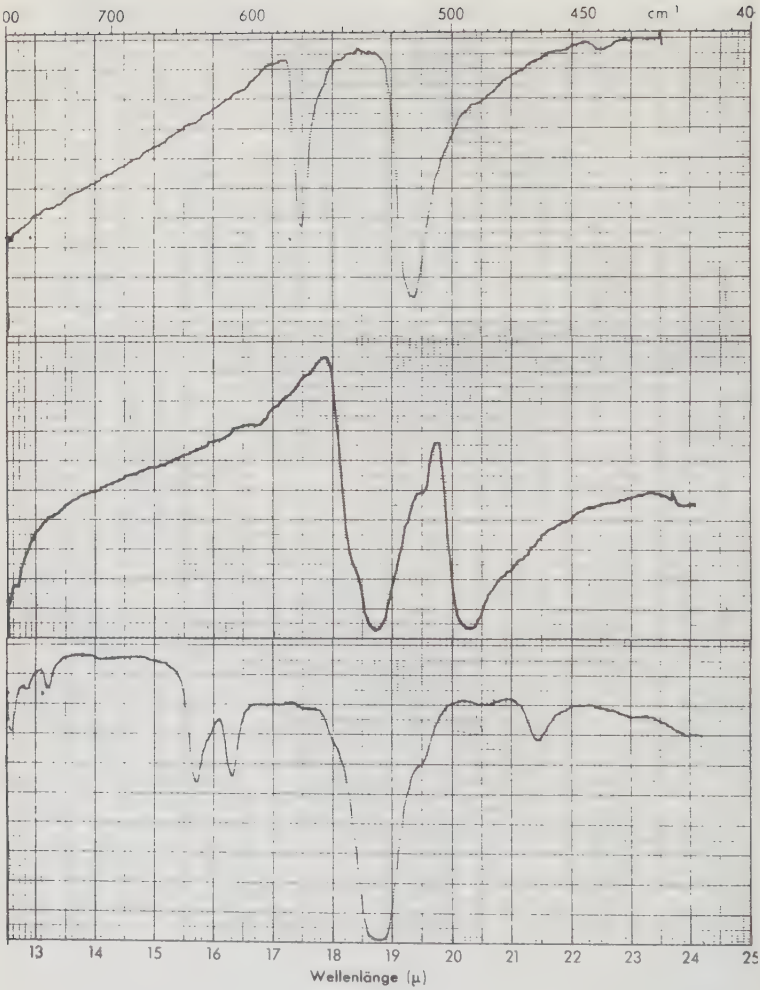
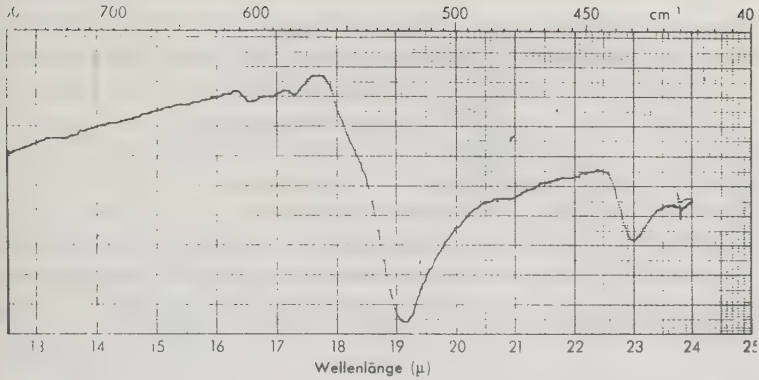


Abb. 4 a) 1,2-Dimethyl-trans-1,2-Dibromcyclohexan
b) 9,10-Dibrom-trans-Dekalin
c) 2-Methyl-2,3-Dibrombutan



bb. 5) 2,3-Dimethyl-2,3-Dibrombutan

Dibromid	Hauptbanden (cm^{-1})
2_a3_a-Dibrom-trans-Dek.	525 ss 545 ss
1_a2_a-Dibrom-trans-Dek.	540 ss 558 s 650 s 688 m
2_e3_e-Dibrom-trans-Dek.?	670 ss 717 ss
2,3-Dibrom-cis-Dek.	575 s 600 s 670 ss 710 s
1,2-Dibrom-cis-Dek.Schmp.38	579 m 595 m 688 s 705 s
1-Methyl-1,2-Dibromcyclohex.	522 ss 535 s 557 s 648 s 695 m 750 m
1,2-Dimethyl-1,2-Dibrom- "	515 s 570 s
9,10-Dibrom-trans-Dekalin	495 ss 535 ss
2-Methyl-2,3-Dibrombutan	532 ss 612 m 638 m
2,3-Dimethyl-2,3-Dibrombutan	520 ss

Tab. 1) Hauptbanden der untersuchten Dibromide im KBr-Bereich
ss = sehr stark, s = stark, m = mittelstark

Eine genaue Zuordnung der einzelnen Banden ist nach dem vorliegenden Untersuchungsmaterial nicht möglich. Dazu müßten noch die zugrunde liegenden Kohlenwasserstoffe herangezogen werden, deren Spektren im KBr-Bereich jedoch noch nicht aufgenommen wurden. Doch lassen sich deutlich zwei Absorptionsbereiche unterscheiden, und zwar einmal 515-560 cm^{-1}, zum andern 650-717 cm^{-1}. In der ersten Gruppe liegen die Hauptbanden der nach dem Dipolmoment axialen Dibromide, in der zweiten die der äquatorialen.

Wie aus der Tabelle hervorgeht, liegen demnach die Hauptbanden des trans-2,3-Dibrom-trans-Dekalins Schmp. 85° ausschließlich im Axialbereich. Beim entsprechenden 1,2-Dibromid Schmp. 46° fallen sie ebenfalls in dieses Gebiet, was die angenommene diaxiale Konstellation bestätigt. Die starke Bande bei 650 cm^{-1} könnte auf eine Ringdeformation oder die Beteiligung einer beweglichen Form des die Brom-Atome tragenden Rings hinweisen.

Beim cis-2,3-Dibrom-cis-Dekalin Schmp. 61° treten die Hauptbanden im Äquatorialbereich auf; die außerdem zwischen Axial- und Äquatorialbereich erscheinenden Banden sind wohl auch hier eher auf Deformationen als auf ein echtes Konstellationsgleichgewicht zurückzuführen. Dasselbe gilt für das 1,2-Isomere Schmp. 38°, dessen Spektrum mit dem des ersteren nahezu identisch ist.

Das durch thermische Umlagerung aus dem 2,3-Dibrom-trans-Dekalin Schmp. 85° erhaltene Dibromid Schmp. 89° (s.S. 39) muß auf Grund seiner beiden starken Banden, die in ihrer Lage praktisch mit denen des 2,3-Dibrom-cis-Dekalins Schmp. 61° übereinstimmen, als ee-Dibromid angesprochen werden und wäre somit das nach den Angaben von Leroux[15] erwartete 2_e3_e-Dibrom trans-Dekalin.

Der Bandenreichtum des 1-Methyl-1,2-Dibromcyclohexans ist nach seiner unsymmetrischen Struktur nicht erstaunlich, er wird noch dadurch vermehrt, daß das Brom einmal sekundär, zum andern tertiär gebunden ist. Die intensivsten Banden liegen auch hier im Axialbereich.

Beim dimethylierten Cyclohexandibromid ist das Spektrum durch die höhere Symmetrie wieder wesentlich vereinfacht. Die etwas unterhalb des Axialbereichs der Dibromdekaline liegende Bande bei 515 cm^{-1} stimmt praktisch überein mit der von Mortimer und Mitarbeitern[40] gemessenen Absorption des tert. Butylbromids bei 517 cm^{-1}.

Ein ähnliches Bild zeigt auch das Spektrum des trans-9,10-Dibrom-Dekalins. Die Hauptbande liegt hier noch tiefer, was auf eine weitere Bindungslockerung der C-Br-Bindung hinweist, die wohl auch für die größere Abspaltungsgeschwindigkeit verantwortlich ist.

Bei den Butendibromiden vereinfachen sich die Spektren noch weiter. Die große Breite der Hauptbande des einfachmethylierten Dibromids läßt sich vielleicht als Überlagerung der Schwingungen des sek. und tert. gebundenen Broms deuten, entsprechend ihrem Maximum, das zwischen dem des Isopropylbromids (543 cm^{-1}) und dem des tert. Butylbromids (517 cm^{-1}) liegt. Beim dimethylierten Dibromid tritt schließlich, auch hier wieder bedingt durch die hohe Molekülsymmetrie, nur eine einzige Bande auf.

Es kann also zusammenfassend festgestellt werden, daß sich aus den IR-Spektren dieselben konstellativen Zuordnungen ergeben, wie sie aus den Dipolmomenten abgeleitet wurden.

Für das 2,3-Dimethyl-2,3-Dibrombutan ist aus dem Spektrum allerdings eine wesentlich höhere Symmetrie zu entnehmen als das Dipolmoment anzeigt. Dies ist wohl dem Umstand zuzuschreiben, daß das Spektrum in festem Zustand aufgenommen, das Dipolmoment jedoch in verdünnter Lösung gemessen wurde.

Kernresonanzspektren

Die Kernresonanzspektren der Dibromide zeigten im allgemeinen das nach ihrer Struktur zu erwartende Bild. Eine Ausnahme tritt allerdings auf, und zwar beim 1-Methyl-1,2-Dibromcyclohexan (s.Abb.6a). Hier müßte die Methylgruppe als ein nicht-

aufgespaltenes Signal erscheinen, da kein Wasserstoff in der Nachbarschaft steht. Dies ist jedoch nicht der Fall, vielmehr tritt das für Wechselwirkung mit einem Proton typische Dublett sowie das dazugehörige Quartett des entsprechenden Wasserstoffs auf. Das nächste verfügbare Proton ist jedoch durch vier Bindungen von der Methylgruppe getrennt, die normale Aufspaltung macht sich jedoch nur über drei Bindungen hinweg bemerkbar. Es muß sich also um eine "long range coupling" handeln, die sonst nur bei ungesättigten Verbindungen vorkommt, aber auch beispielsweise von Roberts und Mitarbeitern[42,43] beim 1,2-Dibrom-2-Phenylpropan oder der α,ß-Dibrom-α-Methylpropionsäure sowie von Meinwald und Lewis[44] am Bicyclo-[2,1,1]-Hexan-System beobachtet wurde. Roberts und Mitarbeiter, die durch Deuterierung sicherstellen konnten, daß der trans-ständige Wasserstoff für die Aufspaltung verantwortlich ist, fanden allerdings nur eine Kopplungskonstante von 0,75 Hz, während die beim 1-Methyl-1,2-Dibromcyclohexan etwa 7 Hz beträgt, ein Wert, der sonst nur an dem völlig starren Bicyclohexansystem beobachtet wurde[44].

Das Kernresonanzspektrum gab Anlaß, die Richtigkeit der angenommenen Struktur des Dibromids zu bezweifeln. Durch Debromierung mit Zinkstaub konnte jedoch wieder das 1-Methylcyclohexen zurückgewonnen werden, wodurch diese als bewiesen gelten kann.
Eine theoretische Deutung des Spektrums kann hier nicht gegeben werden.

Das Spektrum des trans-2,3-Dibrom-cis-Dekalins (Schmp. 61°) (s. Abb.6b) zeigt nicht das sonst beobachtete Bild des cis-Dekalins mit einer einzigen, relativ breiten Bande, die einen Mittelwert der ständig von axial nach äquatorial umklappenden Wasserstoffe darstellt, es hat dagegen mehr Ähnlichkeit mit dem des trans-Dekalins, in dem die Wasserstoffe mehr oder weniger starr in ihren Lagen fixiert sind und wo deshalb durch

---

42) D.R.Davis, R.P.Lutz u. J.D.Roberts, J.Amer.chem.Soc. 83, 246 (1961

43) D.R.Davis u. J.D.Roberts, J.Amer.chem.Soc. 84, 2252 (1962)

44) J.Meinwald u. A.Lewis, J.Amer.chem.Soc. 83; 2769 (1961)

die verschiedenen Wechselwirkungen ein kompliziertes Multiplett auftritt. Daraus läßt sich erkennen, daß, was auch aus Dipolmoment und IR-Spektrum hervorgeht, die beiden Brom-Atome das cis-Dekalin relativ starr machen, so daß die Wechselwirkungen der einzelnen Wasserstoffe sichtbar werden.

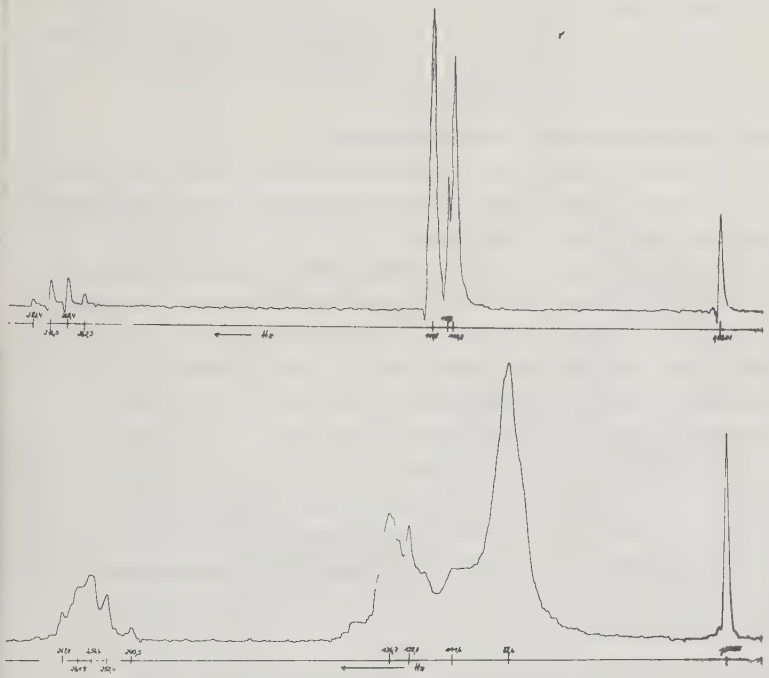


Abb. 6) Kernresonanzspektren (aufgenommen bei 60 MHz)
a) 1-Methyl-1,2-Dibrom-cyclohexan
b) trans-2,3-Dibrom-cis-Dekalin (Schmp. 61°)

Kinetik der Bromabspaltung

Nähere Einzelheiten über die kinetischen Messungen und die Berechnung der Konstanten finden sich im experimentellen Teil.

In Tabelle 2 sind die bei verschiedenen Temperaturen erhalte-

nen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten (R.G.-Konstanten) der untersuchten Dibromide sowie einige aus der Literatur entnommenen Werte, die zur Abrundung des Bildes nützlich sind, zusammengestellt.

Tabelle 3 enthält die errechneten Aktivierungsenergien - Enthalpien - und Entropien sowie die Dipolmomente der Dibromide. Um die R.G.-Konstanten unmittelbar miteinander vergleichen zu können, wurden sie alle mit Hilfe der Aktivierungsenergie auf 20° extrapoliert.
Daraus ergibt sich nun folgendes Bild:
Zunächst lassen sich drei Gruppen deutlich unterscheiden, nämlich Dibromide mit beiden Brom-Atomen an sek. Kohlenstoff, solche mit sek.-tert. gebundenem Brom und schließlich die bitertiären Dibromide. Die R.G.-Konstante steigert sich dabei jeweils um etwa den Faktor 10^2 von einer Gruppe zur andern. Innerhalb der Gruppen sind die Geschwindigkeitsunterschiede dagegen relativ gering. Nimmt man die von andern Forschern[10] umgesetzten sek.-sek.-Dibromide, z.B. meso- und rac.-2,3-Dibrombutan, hinzu, so gehören diese auch zur ersten Gruppe; das 1,2-Dibrompropan als primär-sekundäres Dibromid schließt sich an. Das diprimäre 1,2-Dibromäthan reagiert wesentlich rascher; es paßt in die mittlere Gruppe mit für diese vergleichsweise verhältnismäßig geringer Reaktionsgeschwindigkeit (auf 50° extrapoliert etwa $30 \cdot 10^{-6}$ gegenüber $68 \cdot 10^{-6}$ beim 2-Methyl-2,3-Dibrombutan).

Auch bei den Aktivierungsenergien zeichnen sich diese Gruppen, wenn auch nicht mit der gleichen Deutlichkeit, ab; hier beträgt die Differenz etwa 2,5-3 kcal. Eine Ausnahme macht das 2,3-Dibrom-2,3-Dimethylbutan, für das die extrem niedrige Aktivierungsenergie von 12 kcal gefunden wurde.
Innerhalb jeder Gruppe sind R.G.-Konstante und Dipolmoment antibat. Die Verbindung mit dem höchsten Dipolmoment spaltet am langsamsten ab.

Übersicht über die R.G.-Konstanten der Brom-Abspaltung mit KJ ($k.10^6$[$l.Mol^{-1}sec^{-1}$]

Temperatur [°C] / Substanz	15	2o	25	3o	35	4o	5o	6o	65	7o	75
1,2-Dibromäthan[1]								83,3[1]			372,2[1]
1,2-Dibrompropan[1]								3,1[1]			16,2[1]
2,3-Dibrombutan (meso)[1,2]								2,5[1] 2,9[2]			15,6[1] 18,o[2]
2,3-Dibrombutan (rac.)[1,2]								1,3[1] 1,5[2]			8,4[1] 9,6[2]
1,2-Dibromcyclohexan											5,13
trans-1,2-Dibrom-trans-Dekalin				o,1o4					3,96	6,53	11,18
trans-2,3-Dibrom-trans-Dekalin				o,o81			o,8o4	2,62	4,67	7,89	
trans-2,3-Dibrom-cis-Dekalin				o,o3o					1,21	2,o3	3,51
2-Methyl-2,3-Dibrombutan				6,68		2o,55	68,21				
1-Methyl-1,2-Dibrom-cyclohexan				5,43		16,94					
2,3-Dimethyl-2,3-Dibrom-butan				285,4		537,4					
1,2-Dimethyl-1,2-Dibrom-cyclohexan			237,6	324,o	736,2	1274					
9,1o-Dibrom-trans-Dekalin	111,3	169,4	349,4	562,1	1o51						

1) R.T. Dillon, J.Amer.chem.Soc. 54, 952 (1932)
2) W.G. Young, D. Pressman u. C.D. Coryell, J.Amer.chem.Soc.61, 164o (1939)

Tabelle 2

R.G.-Konstanten bei 2o°C, Aktivierungsenergien und Aktivierungsentropien

	a) $k_{2o}.1o^6$	a) q	b) ΔH	ΔS_{2o^o}	[D]
trans-1,2-Dibromcyclohexan	o,oo6o1[d]	24,8o[d]	24,22	-11,5	1,76[e]
trans-2,3-Dibrom-cis-Dekalin	o,oo437	24,58	24,oo	-14,9	3,2[f]
trans-1,2-Dibrom-trans-Dekalin	o,o142	24,53	23,95	-12,7	-
trans-2,3-Dibrom-trans-Dekalin	o,o142	25,44	24,86	- 9,6	1,1o
trans-1-Methyl-1,2-Dibromcyclohexan	1,6o3	21,3o	2o,72	-14,3	1,42
2-Methyl-2,3-Dibrombutan	1,289	22,39	21,81	-1o,3	1,25
1,2-Dimethyl-trans-1,2-Dibromcyclohexan	129,o	2o,84	2o,26	- 7,2	o,64
2,3-Dimethyl-2,3-Dibrombutan	14o,o	11,95	11,37	-37,3	1,o1
9,1o-Dibrom-trans-Dekalin	169,4[c]	18,15	17,55	- 8,o	o,o8

Dimensionen:

k [l.Mol^{-1}sec^{-1}]

q [kcal/Mol]

ΔS [cal/Mol.grad]

a) Die Extrapolation erfolgte unter der Voraussetzung, dass log k = f(^{1}/T) eine Gerade ergibt, dass also q von T unabhängig ist.

b) ΔH ergibt sich aus der Aktivierungsenergie durch Subtraktion des Faktors R.T, bei 2o° also o,58 kcal.

c) Experimentell bestimmer Wert

d) Aus den Werten von Weinstock, Lewis u. Bordwell, J.Amer.chem.Soc. 78, 6o72 (1956)

e) Bestimmt von W. Kwestroo, F.A. Meijer u. E. Havinga, Rec.trav.chim. Pays-Bas 73, 717 (1954)

f) aus van der Linden, Proefschrift, Leiden 1958

Versuch einer theoretischen Deutung der erhaltenen Ergebnisse

Daß das von Rice und Teller auf die chemische Kinetik übertragene Franck-Condon-Prinzip - bei Abspaltungsreaktionen allgemein als "Vier-Zentren-Prinzip" bekannt - für die Abspaltungsgeschwindigkeit von großer Bedeutung ist, geht aus den von Barton und Mitarbeitern[14] durchgeführten Untersuchungen klar hervor. Wie sich aus den leider nicht genau bestimmten Reaktionsgeschwindigkeiten näherungsweise berechnen läßt, reagieren diaxiale Dibromide etwa 200mal so schnell wie die diäquatorialen Isomeren. Das entspricht etwa dem Unterschied, der zwischen bisek. sek.-tert. und bitert. Dibromiden gefunden wurde. Der Vergleich der Cholestendibromide unter sich dürfte erlaubt sein, obwohl in diesen Verbindungen stets eine axiale Methylgruppe an C_{10} steht, was, wie Barton[16b] zeigen konnte, die Eigenschaften der Dibromide beträchtlich beeinflußt. Dagegen lassen sich die Barton'schen Dibromide nicht ohne weiteres mit denen des Cyclohexens oder Oktalins vergleichen.

Die Grenzen des "Vier-Zentren-Prinzips" als geschwindigkeitsbestimmender Faktor werden jedoch deutlich an den von Weinstock, Lewis und Bordwell[12] erhaltenen Ergebnissen bei den Dibromiden des Cyclopentens, Cyclohexens und Cycloheptens. Es ist nicht einzusehen, warum das Cyclopentendibromid auf Grund dieses Prinzips schneller reagieren soll als das Cyclohexendibromid. Wie von Kilpatrick, Pitzer und Spitzer[45] sowie Brutcher[46] berechnet wurde, ist zur Einstellung zweier benachbarter Valenzen in die extreme trans-Stellung bei Cyclopentan ein höherer Energiebetrag nötig als bei Cyclohexan. Beim Fünfring ist dies nur unter erheblicher Verzerrung möglich[47]. Im Cyclohexendibromid ist sogar, wie aus Dipolmoment[36] und IR-Spektrum[37] hervorgeht, in Lösungsmitteln mit nicht allzu hoher DK, die aa- gegenüber der ee-Konstellation etwas

---

45) J.E.Kilpatrick, K.S.Pitzer u. R.Spitzer, J.Amer.chem.Soc. 69, 2483 (1947)
46) F.Brutcher, J.Amer.chem.Soc. 78, 1507 (1956)
47) W.Hückel und Mitarbeiter, Liebigs Ann.Chem. 624, 180 (1959)

begünstigt, und zwar, wie von Goering und Mitarbeitern[48] aus den von den Dipolmomenten abgeleiteten Gleichsgewichtswerten[36] errechnet wurde um 400 cal in Tetrachlorkohlenstoff und 70 cal in Benzol, immer vorausgesetzt, daß ein echtes Gleichgewicht zwischen reinen Sesselkonstellationen vorliegt und keine nennenswerten Deformationen auftreten. Für das trans-2,3-Dibrom-trans-Dekalin läßt sich aus der in der Schmelze erhaltenen Gleichgewichtszusammensetzung (s.S. 40) ebenfalls eine Begünstigung der aa-Konstellation um etwa 200 cal errechnen.
Auch beim Siebenring ist die diaxiale Lage der Bromatome ohne Spannung zu erreichen.

Die Möglichkeit der koplanaren Einstellung gibt also keine ausreichende Erklärung für die Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit, vielmehr muß diese wohl zu einem großen Teil in der unterschiedlichen Stabilität der entstehenden Olefine gesucht werden, eine Deutung, die auch schon von Weinstock, Lewis und Bordwell[12] diskutiert wird.
Im Übergangszustand wird bereits die Elektronenkonfiguration des entstehenden Olefins vorgebildet, die beiden an der Reaktion unmittelbar beteiligten Kohlenstoffatome gehen also vom sp^3 in den sp^2-Zustand über. Die Leichtigkeit des Übergangs vom tetraedrischen zum trigonalen Kohlenstoff mit der dadurch bedingten Winkelaufweitung und außerdem die Stabilisierung dieses Zustands durch benachbarte Gruppen ist aber ein wesentlicher Faktor für den Energiegehalt der gebildeten ungesättigten Verbindung und damit für das Ausmaß seines Entstehens, womit auch die Saytzeff-Orientierung bei Abspaltungen erklärt wird.

Demnach wäre Cyclopenten seinem Dibromid gegenüber stabiler als Cyclohexen. Dafür spricht auch der Vergleich der Bromierungswärmen, die beim Cyclopenten -28,6 kcal, beim Cyclohexen aber -33,6 kcal betragen[49]. Reaktionen, die ebenfalls darauf hinweisen, sind verschiedentlich in der Literatur beschrieben

---

48) P.L.Bender, D.L.Flowers u. H.L.Goering, J.Amer.chem.Soc. 77, 3463 (1955)
49) M.W.Lister, J.Amer.chem.Soc. 63, 144 (1941)

worden. Eine Diskussion findet sich bei Brown, Fletcher und Johannesen[50]. Diese führen die langsame Reaktion des Sechsrings auf eine Vermehrung der Pitzerspannung zurück, die hier bei sp^2-Hybridisierung auftritt, während sie beim Fünfring nicht in dem Maße zunimmt.

Bekanntlich sind nun Olefine umso stabiler, je größer die Zahl der Substituenten, insbesondere von Methylgruppen an der Doppelbindung ist[51]. Damit steht der experimentelle Befund in Einklang, wonach die Abspaltungsgeschwindigkeit sich jeweils um zwei Zehnerpotenzen erhöht, wenn man vom bisekundären über das sekundär-tertiäre zum bitertiären Dibromid übergeht.
Andererseits wird aber auch schon die anionische Ablösung eines Halogens erleichtert, wenn dies an einem tert. Kohlenstoff sitzt, gegenüber einem sekundären. Wäre diese Lockerung ausschlaggebend, dann würde sich damit zwar die rasche Reaktion des sek.-tert.-Dibromids erklären lassen, nicht aber der große Geschwindigkeitsanstieg beim Übergang zum bitertiären Dibromid, denn hier sind beide Bromatome anionisch gelockert, was keinen Vorteil bringen dürfte, da eines der beiden als Kation abgelöst werden muß.

Für den Einfluß des entstehenden Olefins spricht auch der Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten von Cyclohexendibromid mit den 1,2- bzw. 2,3-Dibromiden von trans- und cis-Dekalin. Wäre nämlich die Leichtigkeit der koplanaren Einstellung ausschlaggebend, dann müßte erwartet werden, daß 1_a2_a- und 2_a3_a-Dibrom-trans-Dekalin wesentlich rascher, 2,3-Dibrom-cis-Dekalin, das überwiegend in der ee-Form vorliegt, bei dem diese also offenbar, anders als beim freien Cyclohexan, gegenüber der aa-Konstellation stark begünstigt ist, dagegen beträchtlich langsamer reagiert als das 1,2-Dibromcyclohexan.

---

50) H.C.Brown, R.S.Fletcher u. R.B.Johannesen, J.Amer.chem. Soc. 73, 212 (1951) und dort zit. Literatur

51) H.Becker, "Einführung in die Elektronentheorie organisch chemischer Reaktionen" S.172 ff. VEB Deutscher Verl. d. Wissensch. Berlin 1961

Qualitativ entsprechen zwar die Ergebnisse dieser Erwartung, jedoch sind die Unterschiede zu gering, um daraus einen solchen entscheidenden Einfluß abzuleiten. Dies ist ohne weiteres verständlich, wenn man die wohl berechtigte Annahme macht, daß die Stabilität der entsprechenden Olefine etwa gleich ist, was auch aus den Aktivierungsenergien hervorgeht, die in allen vier Fällen innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen.

Der Faktor 3 - 3,5, um den die Geschwindigkeit bei den diaxialen Dekalindibromiden größer ist gegenüber dem Dibromcyclohexan, wurde auch von Young, Pressman und Coryell[10b] am Beispiel der isomeren 2,3-Dibrombutane gefunden. Er dürfte also etwa die Größe des rein sterischen Effekts auf die Koplanarität des Übergangszustands wiedergeben.

Bei den bitertiären Dibromiden lassen sich beide Effekte erkennen. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist bei allen drei Verbindungen etwa gleich groß. Auffallend ist die extrem niedrige Aktivierungsenergie des Dimethylbutendibromids.
Beim 1,2-Dimethyl-1,2-Dibromcyclohexan liegt von vornherein, wie aus dem geringen Dipolmoment hervorgeht, ein praktisch reines diaxiales Dibromid vor, ebenso beim 9,10-Dibrom-trans-Dekalin. Beim 2,3-Dimethyl-2,3-Dibrombutan dagegen zeigt das Moment von ca. 1 D, daß die Vorstellung von der extremen trans Stellung der Brom-Atome nicht ganz zutreffen dürfte. Offenbar liegt vor allem eine Störung zwischen Brom und der jeweils dazu meso-cis-ständigen Methylgruppe vor, so daß dadurch Deformationen und Abweichungen von der trans-Konstellation auftreten. Dies läßt sich aus der auffallend niedrigen Aktivierungsenergie ablesen, denn die Lockerung der Bromatome, wie sie im Übergangszustand erfolgt, sowie der Übergang der Methylgruppen in die ebene Anordnung mit gleichzeitiger Winkelspreizung wirkt dieser Störung entgegen, so daß die Energie erniedrigt wird. Die hohe negative Aktivierungsentropie, als Ausdruck für einen erheblich höheren Ordnungsgrad des Übergangszustands gegenüber dem Grundzustand, weist in dieselbe Richtung.

Beim dimethylierten Cyclohexendibromid liegt zwar von vorn-

herein die nötige koplanare Einstellung vor, dagegen scheint das entstehende 1,2-Dimethylcyclohexen in Bezug auf sein Dibromid energiereicher zu sein, als dies beim 2,3-Dimethylbuten der Fall ist, was sich in der höheren Aktivierungsenergie ausdrückt. Im 9,10-Dibrom-trans-Dekalin gibt wahrscheinlich die extrem starre Fixierung der Brom-Atome in der trans-Lage den Ausschlag für die gegenüber den ersteren etwas erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit.

Zusammenfassend kann also festgestellt werden, daß für die Geschwindigkeit, mit der die Bromabspaltung aus vic. Dibromiden unter dem Einfluß von Jod-Ionen abläuft, zwei Faktoren von Bedeutung sind, nämlich einmal die Möglichkeit der koplanaren Einstellung der vier an der Reaktion beteiligten Zentren, zum andern aber auch die Stabilisierung des Übergangszustandes durch unmittelbar an das Reaktionszentrum gebundene Alkylreste, was gleichbedeutend ist mit der thermodynamischen Stabilität des gebildeten Olefins.

Die Fähigkeit zur koplanaren Einstellung wird dann ausschlaggebend, wenn es sich wie bei den Dibromcholestanen um stereoisomere Verbindungen handelt, von denen jeweils nur die eine in der Lage ist, die extreme trans-Konstellation zu erreichen, die andere aber nicht. Hier läßt sich jedoch der Einfluß der angulären Methylgruppe nicht eliminieren, so daß keine allgemeingültigen Aussagen möglich sind.
Bei Dibromiden, die umklappen können, wie beispielsweise das trans-2,3-Dibrom-cis-Dekalin, wird die Reaktion so gut wie ausschließlich aus der aa-Konstellation heraus erfolgen, man mißt also nicht die Reaktionsfähigkeit des ee-Isomeren, sondern allenfalls die Geschwindigkeit, mit der sich das Gleichgewicht ee $\rightleftharpoons$ aa einstellt, falls diese kleiner ist als die der Abspaltung aus der aa-Konstellation.

Größenordnungsmäßig läßt sich jedoch aus dem Geschwindigkeitsunterschied, der etwa derselbe ist, ob man ee- und aa-Dibromcholestene oder bisekundäre mit sekundär-tertiären Dibromiden vergleicht, vermuten, daß die beiden Effekte ungefähr den gleichen Einfluß auf das Reaktionsgeschehen ausüben.

Anhang

Die thermische Umlagerung des 2_a3_a-Dibrom-trans-Dekalins

Schon 1894 fand Mauthner[52], daß das durch Brom-Anlagerung an Cholest-5-en entstehende Dibromid in Lösung in ein isomeres Dibromid umgelagert wird. Diese Isomerisierung verläuft bereits bei Zimmertemperatur, rascher beim Erwärmen. Später wurden von Bretschneider und Mitarbeitern[53] zwei 5,6-Dibromcholestan-3-ß-yl-benzoate beschrieben, die sich beide in Lösung und auch, wie Fodor[54] zeigte, in der Schmelze bis zur Erreichung eines Gleichgewichts umlagern. Dabei überwiegt stets das höherschmelzende Dibromid.

Auf Grund der Geschwindigkeit der Brom- bzw. Bromwasserstoffabspaltung wurde von Barton und Miller[14a] dem jeweils entstehenden stabileren Dibromid die e,e-, dem weniger stabilen die a,a-Konstellation zugeordnet.

Diese Umlagerung läßt sich, wie von Barton und Mitarbeitern[14,16] an Hand eines umfangreichen Untersuchungsmaterials erhärtet wurde, auf alle vic. Dihalogenide des Cholestansystems übertragen. Diaxiale Cholesten-Dibromide lassen sich durch Erhitzen über den Schmelzpunkt in kurzer Zeit in die entsprechenden diäquatorialen Dibromide umlagern. Das dabei sich einstellende Gleichgewicht liegt zu über 90 % auf der Seite des diäquatorialen Dibromids. Bei andern Dihalogeniden des Cholestans liegen die Verhältnisse ähnlich.

Eine Erklärung für diese Umlagerung, speziell bei 5,6-Dibromcholestan-3-ß-ol sieht Barton[55] in der Wechselwirkung des

---

52) J.Mauthner u. W.Suida, Monatsh. 15, 91 (1894)

53) H.Bretschneider, Z.Foldi, F.Galinowsky u. G.Fodor, Chem. Ber. 74, 1451 (1941)

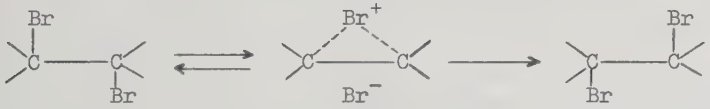
54) G.Fodor, Hung.Acta Chim.1(2), 1(1947);Chem.Abstr.44,4018(1

55) D.H.R.Barton, "Theoretical Organic Chemistry", Kekulé Symposium S.127 Butterworths Scientific Publications,London 1 S.Zitat 14a) dort S.1068: ..."On the basis of interactions between non bonded atoms, this suggests that the hindrance between a 6 ß - substituent and the C_{10}-methyl group is of greater significance than the comparable increase in repulsive non-bonded interaction energy involved in going from trans-decaline to the cis-isomer." ...

axialen Broms an C_6 mit der axialen Methylgruppe an C_{10}.

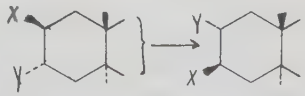
Auf Grund der Resultate von späteren Arbeiten zieht Barton+) den Schluß, daß diese Umlagerung eine allgemeine Erscheinung bei allen derartig gebauten Dihalogeniden darstellt.

Von Grob und Winstein[56] wurde auf Grund einer sehr sorgfältigen Untersuchung der Isomerisierung des 5,6-Dibromcholestans der intramolekulare Verlauf der Umlagerung sichergestellt. Es wird ein Mechanismus angenommen, nach dem die Reaktion über einen Übergangszustand verläuft, bei dem das eine Brom anionisch abgelöst wird, während das andere eine Brücke zu dem entstehenden Carbeniumion bildet, d.h. es entsteht ein Bromonium-Ion zusammen mit einem Brom-Anion, die sich jedoch beide nicht trennen, sondern als Ionenpaar zusammenbleiben; es erfolgt also Ionisierung, aber nicht Dissoziation, im Sinne der Meerweinschen Kryptoionen-Vorstellung. Man hat sich den Reaktionsverlauf also etwa nach folgendem Schema vorzustellen:



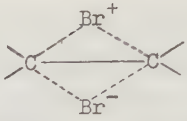
Der Bindung zwischen Br^+ und Br^- wird dabei ein beträchtlicher homöopolarer Charakter zugeschrieben. Für den Übergangs-

---

+) S.Zitat 55, dort S.129, "It seemed to us ab origine that the diaxial - diequatorial dihalide rearrangements might be merely the prototype of a whole family of rearrangements of the kind ..."  S.a. D.H.R.Barton u. J.F.King, J.chem.Soc.(London) 1958, 4398, dort S.4401, ... "The driving force for the rearrangement is clearly of conformational origin, i.e. the compressions of the diaxial compound are minimized by isomerisation to the diequatorial isomer."

56) C.A.Grob u. S.Winstein, Helv.chim.Acta, 35, 782 (1952)

zustand wurde deshalb auch folgende Struktur angenommen:



Teilweise Dissoziation führt zur Solvolyse, die in den entsprechenden Lösungsmitteln auch immer beobachtet wird. Daß die Umlagerung tatsächlich über einen derartigen Übergangszustand verläuft, konnte von Barton[14a,55] sichergestellt werden durch die Umlagerung des 2_aBr-3_a-Acetoxy-cholestans, das übergeht in das 2_e-Acetoxy-3_eBr-cholestan.

Es ist bekannt, daß auch beim trans-1,2-Dibromcyclohexan in Lösung ein Gleichgewicht zwischen a a-Lage und e e-Lage der Bromatome vorliegt[36], das mit steigender Polarität des Lösungsmittels mehr zugunsten der e e-Konstellation verschoben ist. Allerdings läßt sich hier die Umlagerung durch einfaches Umklappen des Cyclohexanrings bewerkstelligen, aber die Tatsache des Gleichgewichts zeigt doch, daß auch die Wechselwirkung der axialen Wasserstoffe mit den axialen Br-Atomen ausreicht, um diese teilweise in die e e-Lage zu zwingen. Beim trans-2,3-Dibrom-cis-Dekalin nehmen, wie aus dem von van der Linden[30] gemessenen Dipolmoment hervorgeht, Die Br-Atome fast ausschließlich die e e-Konstellation ein. Aus Modellbetrachtungen ergibt sich, daß in diesem Dibromid bei a a-Konstellation der beiden Br-Atome die an Ring 1 gebundene Methylengruppe von Ring 2 sowie ein Br-Atom biaxial cis stehen, sich also maximal stören. Durch Umklappen in die entgegengesetzte Konstellation kann das System diesem Zwang ausweichen und demzufolge liegt hier überwiegend das e e-Dibromid vor. Auch hier stören sich offenbar zwei äquatorial benachbarte Br-Atome weniger, als eine axiale Methylengruppe und ein axiales Brom in 3-Stellung. Beim trans-2,3-Dibrom-trans-Dekalin mit biäquatorialer Verknüpfung der beiden Ringe, ist keine störende Methylengruppe vorhanden, es gleicht also in dieser Hinsicht dem Cyclohexendibromid mit dem Unterschied, daß hier, bedingt durch die starre Verknüpfung der beiden Cyclohexanringe, ein Umklappen der einen in die andere Konstellation

nicht möglich ist. Eine Überführung des diaxialen Dibromids in das diäquatoriale müßte hier also auf die gleiche Weise verlaufen wie bei den Cholestendibromiden.

Um die Möglichkeit einer solchen diaxial-diäquatorialen Umlagerung auch beim trans-Dekalin-System zu prüfen, wurde das 2_a3_a-Dibrom-trans-Dekalin vom Schmelzpunkt 85° zunächst 2 Stunden auf etwa 90° erhitzt, ohne daß es sich dabei veränderte. Bei einem weiteren Versuch jedoch, bei dem die Temperatur auf 110-120° gesteigert und die Reaktionszeit auf 10 Stunden erhöht wurde, zeigte das Dibromid eine deutliche Schmelzpunktsdepression, es war also eine Veränderung eingetreten. Nach weiteren 10 Stunden war der Schmelzpunkt auf 53-65° gesunken und veränderte sich auch nach weiterem 10-stündigen Erhitzen nicht mehr.
Das Dünnschichtchromatogramm (Kieselgel nach Stahl, Petroläther Sdp. 30/50° als Fließmittel) ergab, daß zwei Substanzen vorlagen, von denen die eine im Rf-Wert mit dem eingesetzten Dibromid übereinstimmte, während sich der Rf-Wert der zweiten Komponente etwa mit dem des trans-2,3-Dibrom-cis-Dekalins deckte.
Diese Trennung ließ sich sehr gut auf die Säule übertragen (Füllmittel: Kieselgel, Elutionsmittel: Petroläther Sdp. 50/56°), und es wurden auf diese Weise zwei Dibromide isoliert, von denen das weniger absorbierte sich als 2_a3_a-Dibrom-trans-Dekalin erwies, während das zweite mit Schmelzpunkt 89° (nach Umkristallisieren aus Äthanol) sowohl mit dem ursprünglichen, als auch mit dem trans-2,3-Dibrom-cis-Dekalin (Schmp. 61°) eine starke Depression ergab.
Die Brom-Analyse stimmte auf ein Dibrom-Dekalin und Entbromierung mit Zinkstaub ergab wieder trans-$\Delta^{2,3}$-Oktalin. Es muß sich also um ein 2,3-Dibrom-trans-Dekalin handeln. Zwischen dem möglichen axial-äquatorialen, also cis-Dibromid und dem biäquatorialen trans-Dibromid konnte noch nicht entschieden werden. Legt man der Umlagerung den Bartonschen Mechanismus zugrunde, dann kann es sich nur um das ee-Dibromid handeln; dafür spricht auch das IR-Spektrum (S. 24).

Das umgelagerte Dibromid entstand zu etwa 42 %. Daraus läßt sich näherungsweise ein Unterschied der freien Energie von etwa 200 cal zugunsten des aa-Isomeren errechnen, was bedeutet, daß hier energetisch kein großer Unterschied zwischen biaxialer und biäquatorialer Lage der Br-Atome herrscht, und daß im Gegensatz zu den Dibromiden mit angulärer Methylgruppe hier das biaxiale leicht bevorzugt ist, was mit den Verhältnissen am Cyclohexan übereinstimmt.

Beschreibung der Versuche

p-Toluolsulfonsäureester von trans-cis-ß-Dekalol (Schmp. 75°)

Das als Ausgangssubstanz verwendete trans-cis-ß-Dekalol (Schmp. 75°) wurde aus einem durch alkalische Verseifung eines technischen Dekalylacetatgemischs (Dragoco) erhaltenen Gemisch der isomeren ß-Dekalole über das saure Phthalat rein dargestellt[57].

Die Darstellung des Tosylats erfolgte nach dem üblichen Verfahren[58] durch Vermischen des Alkohols mit einer äquimolaren Menge p-Toluolsulfochlorid in wasserfreiem Pyridin und 2tägiges Aufbewahren der Mischung im Kühlschrank. Anschließend wurde mit verdünnter Salzsäure unter Eiskühlung zersetzt, das Tosylat in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung säurefrei gewaschen, getrocknet über Natriumsulfat und der Äther i.V. vertrieben.

Aus 15 g (0,1 Mol) ß-Dekalol 75 und 19 g (0,1 Mol) p-Toluolsulfochlorid wurden 28 g (94 % d.Th.) Tosylat erhalten.
Schmp.: 61,5 - 65°.
Nach Umkristallisieren aus Petroläther (Sdp. 50/70°) stieg der Schmelzpunkt auf 63,5 - 65,5° an. (Lit.Schmp.[4]: 66°)

Gemisch von trans- Δ^1- und trans- Δ^2-Oktalin

Alkoholatspaltung nach Hückel, Tappe und Legutke[4].

20 g (0,065 Mol) Tosylat von ß-Dekalol 75 wurden in einer Lösung von 6,4 g (0,28 Mol) Natrium in 70 g (1,2 Mol) wasserfreiem Isopropylalkohol in einem Ölbad von 100° 10 Stunden lang gekocht. Im Verlauf der Reaktion schied sich das gebildete Natriumtosylat als fester Niederschlag ab. Nach beendeter Reaktion wurde noch heiß mit Wasser verdünnt, wobei sich eine klare Lösung bildete, auf deren Oberfläche sich ein Öl abschied. Die Mischung wurde nach nicht vollständiger Neutra-

---

57) In Anlehnung an A.Hubele, Dissertation, Tübingen 1959
58) R.Neidlein, Dissertation, Tübingen 1958

lisation (Salzsäure) mehrmals mit Petroläther (Sdp. 30/50°) extrahiert, die Petrolätherlösung mit Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und der Petroläther über eine 30 cm-Vigreux-Kolonne abdestilliert.

Der Rückstand wurde über eine 15 cm Widmerspirale fraktioniert und ergab drei Fraktionen:

I) $Sdp._{10-12mm}$: 58-61° n_D^{20} : 1,4747 0,5 g
II) $Sdp._{10-12mm}$: 61-61,5° n_D^{20} : 1,4812 5,5 g
III) $Sdp._{10-12mm}$: 85-89° n_D^{20} : 1,4691 0,7 g (Äther?)

Als Rückstand blieben etwa 2 g nahezu schmelzpunktreines Dekalol 75 zurück. Dem in der Literatur[4)] angegebenen Brechungsindex n_D^{20} = 1,48317 für das trans-Δ^2-Oktalin kam die Fraktion II am nächsten. Das würde einer Oktalinausbeute von 62,5 % entsprechen.

Die gaschromatographische Analyse (Beckman-GC 2, 4,2 m Säule mit Polyäthylenglykol Molgew. 4000, 130°, 2,5 at H_2, sowie Perkin-Elmer, 6 m-Säule mit der gleichen Füllung, 160°, 2,5 at H_2) zeigte, daß die erhaltene Substanz aus 2 Komponenten im Verhältnis 75 : 25 bestand. Aus der Art der Abspaltung war anzunehmen, daß es sich um ein Gemisch aus 75 % trans-Δ^2- und 25 % trans-Δ^1-Oktalin handelte, was später an Hand der Reinsubstanzen bewiesen werden konnte.

Trans-Δ^1-Oktalin

A) Trans-trans-α-Dekalol Schmp. 62°

70 g eines durch Destillation angereicherten Gemischs+) der beiden trans-verknüpften α-Dekalole, das noch geringe Mengen an cis-trans-α-Dekalol (Schmp. 55°) enthielt (Gaschromatogramm), wurden über eine 1 m Drehbandkolonne (Fa. Haage, Mühlheim/Ruhr) fraktioniert. Bei einem Druck von 12-14 Torr und einer Abnahmegeschwindigkeit von etwa 1,5 g pro Stunde wurden

---

+) Herrn Dr.H.Feltkamp danke ich für die Überlassung der Substanzen

insgesamt 35 Fraktionen aufgefangen, wobei jede 1-2 g enthielt. Der Siedepunkt lag anfänglich bei 111,5-117° und stieg dann auf 125-127,5° an.

Frakt.3,4,5 : α-Dekalol 49 (etwa 5 % 63) Sdp.111,5-112° 5 g
Frakt.6-16 : Gemisch von 49 u. 63; Sdp.114-119°; 18,5 g
Frakt.17-25 : reines α-63; Sdp.$_{16mm}$: 124-126,5°; 18 g
Frakt.26-35 : enthalten cis-verknüpfte α-Dekalole

Die Analysen wurden mit dem Perkin-Elmer Gaschromatographen ausgeführt (K_{4000}-Säule, 2 m, 175°, 2 atü.).

B) P-Toluolsulfonat des trans-trans- α-Dekalols

Die Darstellung erfolgte in der bei D. Maucher[59] beschriebenen Weise.

13 g (0,085 Mol) Dekalol 63 wurden mit 16 g (0,084 Mol) p-Toluolsulfochlorid in 15 g wasserfreiem Pyridin umgesetzt.

Ausbeute: 23 g = 88 % d.Th.
Schmp.: 97-98° (nach Umkristallisieren aus Petroläther)

C) Trans- Δ^1-Oktalin[59,4]

22 g Tosylat (0,071 Mol) wurden in eine Lösung von 14 g (0,6 Mol) Natrium in 140 g (2,3 Mol) Isopropylalkohol eingetragen und 9 Stunden auf 120° erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung ergaben sich folgende Ausbeuten:

1,2 g Oktalin = 12,5 % d.Th. n_D^{20} 1,4855
7 g unveränderter Alkohol = 64 % d.Th.

Nach Gaschromatographie (Perkin-Elmer, 6 m K_{4000}-Säule, 160°, 2,5 atü) handelt es sich bei der Oktalinfraktion um ein einheitliches Produkt, das mit Hilfe des IR-Spektrums als trans-Δ^1-Oktalin identifiziert werden konnte. (Vergleichsspektrum bei D.Maucher[59]).

---

59) D.Maucher, Dissertation, Tübingen 1961
Vergl.a. D.Rücker, Dissertation, Tübingen 1963

Wasserabspaltung aus trans-cis-ß-Dekalol 75 nach Leroux[15])

In einem Kolben, der mit einem absteigenden Kühler verbunden war, wurden 20 g (0,13 Mol) ß-Dekalol 75 zusammen mit 50 g (ca. 0,37 Mol) frisch geschmolzenem Kaliumhydrogensulfat im Ölbad langsam auf 200° erhitzt. Das gebildete Oktalin destillierte dabei zum größten Teil ab. Gegen Ende der Reaktion wurde ein leichtes Vakuum angelegt, um das Olefin möglichst vollständig aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen. Das Destillat wurde in Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst, ausgeäthert und die ätherische Lösung nach Waschen und Trocknen mit der des Destillats vereinigt. Anschließend wurde über eine 30 cm Vigreux-Kolonne fraktioniert. Nach Abdestillieren des Äthers ging bei 13 Torr. eine einheitliche Fraktion zwischen 65,5 und 66° über. Der Rückstand, der beim Abkühlen erstarrte, erwies sich als ß-Dekalol 75.

Ausbeute: 9,5 g = 53,5 % d.Th. Oktalin n_D^{20} = 1,4850
8,2 g = 41 % d.Th. ß-Dekalol 75

Nach der gaschromatographischen Analyse (Perkin-Elmer 116, 6 m Polyäthylenglykol 4000, 175°, 2,5 at.He) hatte die Oktalinfraktion folgende Zusammensetzung:

60 % trans- Δ^2-Oktalin
30 % trans- Δ^1-Oktalin
5 % $\Delta^{9,10}$-Oktalin
5 % übrige Oktaline, darunter auch cis-verknüpfte.

Wasserabspaltung aus cis-cis-ß-Dekalol (Schmp. 105°)

Die Abspaltung erfolgte auf die gleiche Weise, wie beim ß-Dekalol 75 beschrieben.
20 g (0,13 Mol) ß-Dekalol 105, erhitzt mit 50 g (0,37 Mol) Kaliumhydrogensulfat, ergaben:

12,9 g = 73 % d.Th. Oktalin ($Sdp._{11}$: 66°)
5 g = 25 % d.Th. ß-Dekalol als Rückstand.

Die Oktalin hatte nach dem Gaschromatogramm (Bedingungen wie

vorher) folgende Zusammensetzung:

64 % cis- Δ^1-Oktalin
31 % cis- Δ^2-Oktalin
5 % sonstige, nicht näher bestimmte Oktaline.

Die Analyse auf einer Kapillarsäule (Perkin-Elmer 116, 50 m Polypropenglykol, 100°, 0,8 at.N_2) ergab die gleiche Zusammensetzung. $\Delta^{9,10}$-Oktalin wurde nicht gefunden.

Versuch zur Darstellung des $\Delta^{1,9}$-Oktalins durch Alkoholatspaltung des Toluolsulfonats von cis-cis- α-Dekalol

1) Darstellung des Toluolsulfonats[60)]

77,3 g (0,47 Mol) cis-cis- α-Dekalol (Schmp. 93°+)(vorher destilliert und umkristallisiert) wurden mit 92,5 g (0,48 Mol) p-Toluolsulfochlorid in 100 ml trockenem Pyridin nach dem üblichen Verfahren umgesetzt[60)].

Ausbeute: 215 g = 70 % d.Th.
Schmp.: 94,5-95,5° Lit.Schmp.: 96° [60)]

2) Alkoholatabspaltung[4,60)]

135 g (0,44 Mol) Tosylat wurden bei 110-120° in eine Lösung von 45 g (ca. 2 Mol) Natrium in 450 ml wasserfreiem Isopropylalkohol eingetragen. Nach kurzer Zeit schied sich Natrium-Tosylat als weiße Kristallmasse ab. Nach 10 Stunden wurde aufgearbeitet.

Die Destillation über eine 30 cm Vigreux-Kolonne ergab eine Hauptfraktion:

$Sdp._{20\ Torr}$: 80-82°
Ausbeute: 30 g = 50 % d.Th.

Das erhaltene Oktalin bestand nach dem Gaschromatogramm zu 60 % aus $\Delta^{1,9}$- und zu 40 % aus $\Delta^{9,10}$-Oktalin.

---

60) O.Fechtig, Dissertation, Tübingen 1961
s.a. W.Hückel u. Mitarbeiter, Liebigs Ann.Chem. 645, 115 (1961)

+) Herrn Dr.Feltkamp danke ich für die Überlassung des Alkohols.

Isopropylatspaltung des Tosylats von ß-Dekalol Schmp. 105°

Die Darstellung des Tosylats erfolgte nach der üblichen Methode. Aus 30,1 g (0,2 Mol) ß-Dekalol 105 und 37,2 g (0,2 Mol) p-Toluolsulfochlorid in 100 ml Pyridin wurden nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Petroläther (Sdp. 50/70°) 41 g (68 % d.Th.) Tosylat vom Schmp. 76,5-77,5° (Lit. 78°) erhalten.

Spaltung:

20 g (0,065 Mol) Tosylat wurden mit 9,2 g (0,4 Mol) Natrium in 100 g (1,65 Mol) wasserfreiem Isopropylalkohol (4 molare Lösung) bei 100° umgesetzt. Nach 6 Stunden wurde aufgearbeitet. (Ausgeschüttelt wurde mit fraktioniertem Petroläther vom Sdp. 30-35°). Nach Abdestillieren des Petroläthers über eine 60 cm lange Vigreux-Kolonne wurde der Rückstand gaschromatographisch analysiert. (Perkin-Elmer 116 Kapillarsäule 50 m R, 100°, 0,8 atm. N_2). Die Identifizierung der Peaks erfolgte mit Hilfe von Vergleichssubstanzen.

Zusammensetzung des Oktalinanteils:

72 % cis- Δ^1-Oktalin
28 % cis- Δ^2-Oktalin

Die anschließende Vakuumdestillation des Reaktionsprodukts ergab 8 g Oktalin (90 % d.Th.) $Sdp._{10}$ 61,5-63°, n_D^{20} 1,4925.

Der Rückstand bestand wahrscheinlich aus reinem Dekalol 105. Nach Abpressen auf einem Tonteller wurde ein Schmelzpunkt von 102-104,5° gefunden. Ausbeute: ca. 1 g = 10 % d.Th.

Präparative Methanolyse des Tosylats von ß-Dekalol Schmp.105°

20 g (0,065 Mol) Tosylat wurden in 500 ml wasserfreiem Methanol (ca. 0,13 molare Lösung) unter Zusatz von 15 g (0,15 Mol) Calciumcarbonat p.a. 3 Tage bei 60° gerührt. Anschließend wurde in der üblichen Weise aufgearbeitet (s. A.Hubele, Dissertation[57]), zum Ausschütteln wurde fraktionierter Pe-

troläther Sdp. 30-35° verwendet.

Nach Abdestillieren des Petroläthers über eine 60 cm lange Vigreux-Kolonne wurde der Rückstand gaschromatographisch analysiert. (Analysenbedingungen wie bei der Isopropylatspaltung).

Zusammensetzung des Oktalinanteils:

65 % cis- Δ^1-Oktalin
35 % cis- Δ^2-Oktalin

Die anschließende Vakuumdestillation des Reaktionsprodukts ergab 6,1 g einer Fraktion, die bei 10 Torr zwischen 63 und 80° überging. n_D^{20} 1,4927. Sie dürfte zur Hauptsache aus Oktalin bestehen, dem etwas Dekalylmethyläther beigemischt ist. (69 % d.Th.). Der Rückstand (ca. 2,2 g) bleibt flüssig. Er wurde vorerst noch nicht analysiert. n_D^{20} 1,4795.

Pyrolyse des Acetats von trans-cis-ß-Dekalol 75

A) Darstellung des Acetats

70 g (0,455 Mol) ß-Dekalol 75 wurden mit 70 g (0,7 Mol) Essigsäureanhydrid und 15 g (etwa 0,15 Mol) Kaliumacetat nach der Vorschrift des DAB 6 umgesetzt.

Ausbeute: 81 g = 91 % d.Th.
Sdp.$_{12mm}$: 120°

B) Pyrolyse

Die Pyrolyse wurde ausgeführt in der von W. Kraus gebauten Apparatur[61,22].
Bei einer Temperatur von etwa 450° wurde das Acetat mit einer Geschwindigkeit von ca. 1 Tropfen pro sec. unter einem ständigen leichten Strom von gereinigtem, trockenem Stickstoff durchgesetzt. Am Ende der Apparatur war eine mit Methanol-

---

61) C.H.De Puy u. R.W.King, Chem.Rev. 60, 431 (1960)

Trockeneis gekühlte Falle angebracht. Nach Abkühlen wurde die Apparatur mit Äther gespült, die vereinigten Ätherfraktionen, zusammen mit dem Reaktionsprodukt mit Wasser, dann mit Sodalösung gewaschen, getrocknet über Natriumsulfat und i.V. destilliert.

Ausbeute: 44,5 g Oktalin; Sdp.$_{11mm}$: 62,5-64,5° = 86 %
11 g Dekalylacetat (im Dest.Rückstand) = 13,5 %

Die Oktalinfraktion bestand laut Gaschromatogramm zu 57 % aus trans- Δ^1-Oktalin und zu 43 % aus trans- Δ^2-Oktalin[62].

Pyrolyse des Acetats von cis-cis-ß-Dekalol 105

A) Darstellung des Acetats

70 g (0,455 Mol) ß-Dekalol 105 wurden mit 70 g (0,7 Mol) Essigsäureanhydrid und 15 g (etwa 0,15 Mol) Kaliumacetat nach der Vorschrift des DAB 6 umgesetzt.

Ausbeute: 81 g = 91 % d.Th.
Sdp.$_{14mm}$: 130° n_D^{20} : 1,4779

B) Pyrolyse[62]

Die Pyrolyse wurde in gleicher Weise ausgeführt, wie beim 75er Acetat beschrieben.

Ausbeute: 42,5 g = 82,5 % Oktalin Sdp.$_{10mm}$: 60-61°
7 g = 8,6 % Acetat (im Rückstand)

Die Oktalinfraktion bestand laut Gaschromatogramm zu 56 % aus cis- Δ^1-Oktalin und zu 44 % aus cis- Δ^2-Oktalin[62].

cis- und trans- Δ^2-Oktalin

A) cis- $\Delta^{6,7}$-Oktalindion-(1,4)[19,22,23]

200 g (1,85 Mol) p-Benzochinon wurden in Eisessig nach der

---

62) Vergl. auch D.Rücker, Dissertation, Tübingen 1963

bei Hückel und Kraus[22,23] gegebenen Vorschrift mit Butadien umgesetzt und anschließend mit Zinkstaub (p.a.Merck) reduziert.

Ausbeute: 215 g entspr. 77,5 % d.Th.
Schmp. : 100-102° Lit.[19]: 105°

Der Literaturschmelzpunkt wird nach Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther erreicht.

B) Reduktion nach Huang-Minlon[24,25]

60 g (0,37 Mol) $\Delta^{6,7}$-Oktalindion-(1,4) (verwendet wurde das einmal umkristallisierte Produkt) wurden mit 70 g Kaliumhydroxyd und 60 ml 80prozentigem Hydrazinhydrat in 500 ml Diäthylenglykol 1,5 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde Wasser abdestilliert, bis die Innentemperatur auf 195° gestiegen war (etwa 1,5 Stunden), und anschließend weitere 4 Stunden unter Rückfluß gekocht. Die Mischung wurde schließlich verdünnt, mit Schwefelsäure neutralisiert und ausgeäthert, die Ätherlösung neutral gewaschen und mit Calciumchlorid getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers über eine 30 cm Vigreux-Kolonne wurde das Oktalingemisch über die gleiche Kolonne i.V. destilliert. Das gesamte Oktalin ging bei 11 mm zwischen 67 und 73° über.

Ausbeute: 33,5 g = 66,7 % d.Th.

n_D^{20} : 1,4847; n_D^{25} : 1,4824

Nach der gaschromatographischen Analyse bestand das Gemisch zu 70 % aus trans- und zu 30 % aus cis- Δ^2-Oktalin.

Destillative Trennung von cis- und trans- Δ^2-Oktalin

Die Trennung der beiden stereoisomeren Oktaline gelang durch Destillation über eine Drehbandkolonne (s.S. 42).

Eingesetzt wurden 43 g Oktalingemisch.
Die Mantelheizung wurde konstant auf 60° gehalten.
Der Druck betrug 10 Torr und wurde mittels eines Manostaten konstant gehalten.

Die Abnahme erfolgte mit einer Geschwindigkeit von etwa 1 g/Std. bei einem Rücklaufverhältnis von etwa 1 : 45. Insgesamt wurden 21 Fraktionen mit durchschnittlich 2 g abgenommen.
Der Verlauf der Destillation wurde gaschromatographisch verfolgt, danach ergab sich folgende Trennung:

Frakt. 2-12 ca.22 g reines trans-$\Delta^{2,3}$-Oktalin, Sdp. 67,5-68°
Frakt.13-17 ca.12 g Gemisch, Sdp. 68,0-73°
Frakt.18-21 ca. 7 g nahezu reines cis-Δ^2-Oktalin, Sdp. 73°

Das reine trans-Δ^2-Oktalin wurde anschließend über Natrium destilliert.

Physikalische Daten des reinen Δ^2-Oktalins:

n_D^{20} : 1,4815	Lit.[4] n_D^{20} : 1,48317	
n_D^{25} : 1,4792	Lit.[25] n_D^{25} : 1,4796	
d_4^{20} : 0,89151	Lit.[4] d_4^{20} : 0,89414	
Schmp.: -3 bis -4°	Lit.[4] Schmp.: -14°	$MR_{Dexp.}$ = 43,52
		$MR_{Dtheor.}$ = 43,51+

Gaschromatographische Trennung von cis- und trans-Δ^2-Oktalin

Die Trennung wurde durchgeführt mit einem präparativen Gaschromatographen der Fa. Rubarth & Co., Hannover (Type VGCH). Es wurde eine von der Herstellerfirma gelieferte Säule von 25 mm innerem Durchmesser und insgesamt 4 m Länge (Kombination von 4 Säulen mit je 1 m) verwendet. Die Säulenfüllung bestand aus 20 % Polyäthylenglykol (mittleres Molgewicht = 4000) auf Kieselgur. Als Trägergas diente Wasserstoff.

Optimale Trennung bei 160°, 0,2 at H_2 ≙ 10 ml/sec (gemessen am Ende der Säule). Die Retentionszeiten waren unter diesen Bedingungen:

54 min für trans-Δ^2-Oktalin
66 min für cis-Δ^2-Oktalin

+) W.A.Roth, F.Eisenlohr u. F.Löwe, Refraktometrisches Hilfsbuch W. De Gruyter u. Co. Berlin 1952

Gespritzt wurde jeweils 1 ml, was noch eine gute Trennung ergab.

Die auf diese Weise aus dem bei der Huang-Minlon-Reduktion entstandenen Gemisch der beiden Δ^2-Oktaline erhaltenen Isomeren waren zu etwa 85-90 % rein. Die völlige Reinigung gelang durch nochmalige Chromatographie.

Die Ausbeute ließ sich nicht genau bestimmen, da durch Versuche mit verschiedenen Kühlfallen Verluste entstanden, sie dürften jedoch bei etwa 75-80 % liegen, je nach der Menge des abzutrennenden Isomeren.

Das so nach zwei Durchgängen erhaltene cis-Δ^2-Oktalin erwies sich als völlig rein (gaschromatographische Analyse mit einer Perkin-Elmer-Kapillarsäule Q 25 m). Es wurden folgende physikalische Daten gemessen:

n_D^{20} : 1,4396
d_4^{20} : 0,92152

$MR_{Dexp.}$ = 43,01
$MR_{Dtheor.}$ = 43,51

$\Delta^{9,10}$-Oktalin

1 kg technisches ß-Naphthol wurde ohne Lösungsmittel im Autoklaven mit Raney-Nickel bei 140-160° hydriert.

Ausbeute 800 g entspr. 80 % d.Th.
$Sdp._{12}$ 126-131°
Das Gemisch bestand zu etwa 70 % aus cis-cis-ß-Dekalol (Schmp. 105°), das zum größten Teil auskristallisierte und gesondert weiterverarbeitet wurde.

200 g ß-Dekalolgemisch (flüssige Anteile) wurden mit 100 g frisch geschmolzenem Zinkchlorid acht Stunden im Ölbad auf 190-200° erhitzt[27)] und anschließend mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde im Scheidetrichter getrennt und das Oktalin über Natrium i.V. destilliert.
Ausbeute: Je nach der Zusammensetzung des Dekalolgemischs

30-80 % d.Th. (cis-reiches ß-Dekalol gibt bessere Oktalinausbeuten[63]). Das so erhaltene Oktalingemisch bestand zu etwa 70 % aus $\Delta^{9,10}$-Oktalin, der Rest verteilte sich auf die übrigen Isomeren, von denen wiederum das $\Delta^{1,9}$-Oktalin mit 10-15 % den Hauptanteil ausmachte.

Reinigung des $\Delta^{9,10}$-Oktalins über das Nitrosochlorid

100 g Oktalingemisch wurden mit 200 g Äthylnitrit und 150 ml konz. Salzsäure bei -10 bis -20° umgesetzt.

Ausbeute nach fünfmaligem Umkristallisieren aus Aceton:
60 g entspr. 41 % d.Th.
Schmp. 91-93° Lit. Schmp. 91°

Aus dem Nitrosochlorid wurde das Oktalin mit Natriummethylat regeneriert:

10 g Nitrosochlorid wurden in eine Lösung von 4 g Natrium in 50 ml absoluten Methanols auf dem Wasserbad eingetragen. Nach fünfstündigem Sieden wurde mit Wasser verdünnt, ausgeäthert und das Oktalin, nach Abdestillieren des vorher mit Natriumsulfat getrockneten Äthers über eine 30 cm Vigreux-Kolonne, i.V. destilliert.
Ausbeute nach zweimaliger Destillation über Natrium: 2,5 g entspr. 35 % d.Th. Sdp.$_{14}$ 78-79°. n_D^{20} 1,4991.
Die Substanz war gaschromatographisch rein.

Versuche zur Umlagerung von cis- $\Delta^{6,7}$-Oktalindion-(1,4) in das trans-Isomere

1) Saure Umlagerung[20]

77 g (0,47 Mol) cis-Dion wurden in einem mit Rührer, Einleitungsrohr und Calciumchloridrohr versehenen 1 l-Dreihalskolben in 500 ml Chloroform, das vorher zur Entfernung eventuell vorhandenen Alkohols über Calciumchlorid destilliert worden

---

63) s.a. W.Hückel, Liebigs Ann.Chem. 474, 122 (1929)

war, gelöst. In die Lösung wurde unter Kühlung mit Eis-Kochsalz bei einer Innentemperatur von -5° bis zur Sättigung trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Dann wurde die Kühlung entfernt und die Lösung bei Zimmertemperatur über Nacht stehen gelassen. Anschließend wurde, nach Abfiltrieren von einem braunen Niederschlag, zweimal mit Wasser, dann mit 10prozentiger Natriumbicarbonatlösung und wieder mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen mit Calciumchlorid wurde das Chloroform i.V. entfernt, der braune, schmierige Rückstand mehrmals mit insgesamt 2 l siedendem Petroläther (Sdp. 50/70°) extrahiert und die Lösung filtriert. Beim Erkalten fielen weiße Schuppen aus.

Ausbeute: 25 g = 32,5 % d.Th.
Schmp. nach Umkristallisieren aus Petroläther: 83-85°
Lit.Schmp.: 96-97°

Weiteres Umkristallisieren aus Petroläther erbrachte keine Erhöhung des Schmelzpunkts.

2) Alkalische Umlagerung[21)]

50 g (0,3 Mol) cis-Dion wurden in 200 ml Dioxan bei etwa 80° gelöst. Zu der lebhaft gerührten Lösung wurden unter Stickstoff 324 ml 1 n Natronlauge innerhalb von etwa 10 Minuten zugetropft. Anschließend wurden 150 ml Wasser zugegeben, dann mit 1,3 n Salzsäure neutralisiert, weitere 500 ml Wasser zugesetzt und die Lösung in den Kühlschrank gestellt. Über Nacht fielen gelbe Schuppen aus.

Ausbeute: 8 g = 16 % d.Th.
Schmp.: 93-94° Lit.: 157-160°

Der Schmelzpunkt konnte auch durch wiederholtes Umkristallisieren aus Petroläther (Sdp. 50/70°) nicht weiter erhöht werden.

cis- $\Delta^{6,7}$-Oktalindiol-(1,4)[26)]

Zu einer lebhaft gerührten Suspension von 8 g (0,21 Mol) Lithiumaluminiumhydrid in 100 ml Äther und 50 ml Benzol wurde

langsam eine Lösung von 15 g (0,09 Mol) cis-Oktalindion in 300 ml Äther und 250 ml Benzol getropft. (Benzol diente zur Erhöhung der Löslichkeit des Diketons). Dann wurde 5 Stunden unter Rückfluß gekocht, anschließend der Überschuß an $LiAlH_4$ mit Essigester zersetzt und mit möglichst wenig 20-prozentiger Schwefelsäure hydrolysiert. Nach Sättigung der wäßrigen Phase mit Kochsalz wurde die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Lösung 3mal mit Essigester extrahiert. Nach Trocknen über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel über eine kurze Kolonne abdestilliert. Zurück blieb eine zähe, ölige Masse, die in Essigester aufgenommen, beim Versetzen mit Petroläther (Sdp. 50/70°) sich wieder als Öl abschied, das beim Reiben mit einem Glasstab kristallin erstarrte.
Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Essigester/Petroläther blieb der Schmelzpunkt konstant bei 138-140°.

Ausbeute: 1 g = 6,5 % d.Th.

Analyse: Einwaage: 4,250 mg CO_2 : 10,71 mg : H_2O 3,62 mg
C: 68,77 % ber. 71,4 % H: 9,53 % ber. 9,59 %

Allgemeine Vorschrift zur Bromierung der Olefine

Beispiel: trans-2,3-Dibrom-trans-Dekalin

10 g (0,075 Mol) trans- Δ^2-Oktalin in 50 ml wasserfreiem Chloroform wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit langsam unter Rühren und Eiskühlung mit 12 g (3,8 ml; 0,075 Mol) Brom in 50 ml Chloroform versetzt. Nachdem alles zugetropft war, blieb die Lösung schwach gelblich gefärbt. Anschließend wurde mit verdünnter Natriumbisulfitlösung, dann gründlich mit Wasser gewaschen, bis kein Schwefeldioxyd mehr wahrnehmbar war. Die Chloroformlösung wurde über frisch geglühtem Natriumsulfat getrocknet, das Chloroform bei 20-30° abgesaugt und der feste Rückstand in siedendem Alkohol aufgenommen. Beim Abkühlen kristallisierte das Dibromid in feinen Drusen aus.

Gesamtausbeute nach Aufarbeiten der Mutterlauge:
20 g = 90 % d.Th.
Schmp. (nach Umkrist. aus Aceton): 84,5-85,5°

Trennung von trans-2,3-Dibrom-trans-Dekalin und trans-1,2-Dibrom-trans-Dekalin durch fraktionierte Kristallisation

Als Ausgangssubstanz diente das durch Pyrolyse des Acetats von ß-Dekalol 75 erhaltene Oktalingemisch, das laut Gaschromatogramm zu 57 % aus trans- Δ^1- und zu 43 % aus trans- Δ^2-Oktalin bestand.

30 g (0,22 Mol) wurden mit 35,5 g (11,3 ml; 0,22 Mol) Brom in der üblichen Weise umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde der feste Rückstand in abs. Äthanol aufgenommen. Durch vorsichtiges Abkühlen konnten daraus zunächst etwa 12 g ziemlich reines 2,3-Dibromid vom Schmelzpunkt 81-85° gewonnen werden. Einengen der Mutterlauge ergab dann einige Mischfraktionen, deren Schmelzpunkte sich von 30 bis 60° hinzogen. Nun wurde der Alkohol restlos entfernt und der Rückstand in Petroläther (Sdp. 30/50°) aufgenommen. Beim langsamen Abkühlen schieden sich daraus die beiden Dibromide in verschiedenen Kristallformen ab:

1,2-Dibromid: lange monokline Säulen und Tafeln Schmp.33-40°
2,3-Dibromid: Kristalldrusen Schmp.50-80°

Die verschiedenen Kristalle konnten mit der Pinzette weitgehend getrennt werden. Diese Erscheinung trat immer dann auf, wenn das 1,2-Dibromid bis zu einem gewissen Betrage angereichert war. Zur vollständigen Reinigung wurden die einzelnen Dibromide jeweils aus Aceton umkristallisiert, aus dem sie sich am besten abschieden.

Die anfallenden Mutterlaugen wurden eingeengt und je nach Schmelzpunkt auf 2,3-Dibromid (Umkristallisieren aus Äthanol) oder 1,2-Dibromid (Umkristallisieren aus Petroläther) weiterverarbeitet.

Schließlich wurden auf diese Weise 16,5 g reines trans-1,2-Dibrom-trans-Dekalin Schmp. 45-46° und 20 g trans-2,3-Dibrom-trans-Dekalin Schmp. 84-85° erhalten. Das entspricht einer Gesamtausbeute an reinen Isomeren von etwa 50 %, bezogen auf das Ausgangs-Oktalingemisch.
Der Schmelzpunkt des 1,2-Dibromids ließ sich auch durch weiteres Umkristallisieren aus Aceton oder Petroläther nicht über 46° steigern.
Ein aus reinem trans- Δ^1-Oktalin dargestelltes Dibromid hatte den gleichen Schmelzpunkt und gab keine Depression.

Versuch einer Trennung von trans-1,2-Dibrom-cis-Dekalin und trans-2,3-Dibrom-cis-Dekalin durch fraktionierte Kristallisati

Zur Bromierung wurde das bei der Pyrolyse des Acetats von cis-cis-ß-Dekalol 105 erhaltene Oktalingemisch verwendet, das zu 55 % aus cis- Δ^1- und zu 45 % aus cis- Δ^2-Oktalin bestand.

15 g (0,11 Mol) Oktalingemisch wurden in der üblichen Weise mit 17,7 g (5,7 ml; 0,11 Mol) Brom in Chloroform umgesetzt.

Nach Aufarbeitung blieb ein flüssiger Rückstand übrig, der erst in der Kältezelle erstarrte. Die Kristallisation wurde wie bei den trans-verknüpften Dibromiden durchgeführt, sie gestaltete sich hier jedoch schwieriger, da die Mischfraktionen bei Zimmertemperatur stets flüssig anfallen. Deshalb konnten vorläufig nur einige Kristalle des trans-1,2-Dibrom-cis-Dekalins isoliert werden.

Vorläufiger Schmp.: 35-38°

Die Kristallform ist die gleiche wie beim cis-verknüpften Isomeren.

Versuch der chromatographischen Trennung von Dibromiden

Vorversuch: Dünnschichtchromatographie mit Kieselgel nach Stahl.
Flüssige Phase: Petroläther Sdp. 30/50°

Laufzeit: 1,5 Std.
Entwicklung: mit konz. Schwefelsäure

Gemisch von trans-1,2- und trans-2,3-Dibrom-cis-Dekalin:
keine Trennung
Gemisch von trans-1,2- und trans-2,3-Dibrom-trans-Dekalin:
keine Trennung
Gemisch von trans-2,3-Dibrom-cis- und trans-2,3-Dibrom-trans-Dekalin:
gute Trennung in zwei scharf abgegrenzte Flecke.

Säulenchromatographie

Füllmaterial: Kieselgel der Fa. Merck, Darmstadt, mit einer Korngröße unter 0,08 mm.

Das Füllmaterial wurde zunächst mit einer Mischung aus 10 Teilen Petroläther (Sdp. 30/50) und 1 Teil Äther behandelt[64]. Dann wurde das Gemisch durch reinen Petroläther verdrängt und nach Aufgabe des in Petroläther gelösten Gemischs mit dem gleichen Lösungsmittel eluiert.

Das Kieselgel wurde zunächst mit dem Lösungsmittel angeschlämmt, dann, um alle eingeschlossene Luft zu entfernen, mehrmals kurz evakuiert, bis keine Luftblasen mehr austraten. Nun wurde das Füllmaterial mit dem Lösungsmittel in die Säule eingeschlämmt und mit Hilfe eines an einem Vibrator befestigten Kupferdrahts festgerüttelt. Auf diese Weise konnte eine dichte, luftblasenfreie Säulenfüllung erreicht werden.

Trennung: Eingesetzt wurde ein Gemisch von 2,3-Dibrom-cis- und trans-Dekalin. Schmp. 33-68°. 1 g
Eluierung mit etwa 500 ml Petroläther ergab folgende Trennung:

Frakt. 1: Schmp. 82-85° 0,25 g
Frakt. 2: Schmp. 38-64° 0,35 g
Frakt. 3: Schmp. 53,5-55,5° 0,25 g

Die beiden andern, bei der Dünnschichtchromatographie verwen-

---

64) C.W.Shoppee u. R.A.Lack, J.chem.Soc.(London) 1961, 3275

deten Gemische konnten auch hier nicht getrennt werden. Veränderung des Lösungsmittels durch Variation des Ätherzusatzes oder Verwendung von höhersiedendem Petroläther brachte keine Verbesserung.

Trans-1,2-Dibromcyclohexan

Die Darstellung erfolgte nach der in Org. Synth. II (1943) S. 171 gegebenen Vorschrift. Das Dibromid wurde, wie bei Weinstock, Lewis und Bordwell[12] beschrieben, durch dreimaliges Umkristallisieren aus Pentan gereinigt.
Sdp.(25) 106-107° n_D^{25} 1,5499.

In der Literatur fanden sich zwei Werte für den Brechungsindex:
n_D^{25} 1,5493[12] und n_D^{25} 1,5507[65]

9,10-Dibrom-trans-Dekalin

13,6 g (0,1 Mol) $\Delta^{9,10}$-Oktalin wurden in Chloroform in der üblichen Weise mit 15 g Brom umgesetzt. Das gebildete Dibromid begann gegen Ende der Reaktion auszukristallisieren. Nach Aufarbeiten wurde das Dibromid mehrmals aus Petroläther (Sdp. 50/70°) umkristallisiert.

Ausbeute 20 g, entspr. 68 % d.Th.
Schmp. 155-157° unter Zersetzung (vergl. dazu S. 13)
Lit.Schmp.[27] 163°

Thermische Umlagerung des 2_a3_a-Dibrom-trans-Dekalins

2 g 2_a3_a-Dibrom-trans-Dekalin Schmp. 85° wurden in einem mit Korkstopfen verschlossenen Reagenzglas auf dem Ölbad 24 Stunden auf 120° erhitzt und anschließend auf einer Säule von 1,5 cm Durchmesser und 55 cm Länge über Kieselgel (Merck, unter 0,08 mm) chromatographiert. Die Substanz wurde in Petroläther Sdp. 52/56° aufgegeben und mit dem gleichen Lösungsmittel eluiert. Folgende Fraktionen wurden aufgefangen:

---

65) H.L.Goering u. L.L.Sims, J.Amer.chem.Soc. 77, 3465 (1955)

1) 130 ml Lösungsmittel
2) 65 ml Frakt.1, Schmp. 81-84°, 1,1 g = 58 %
3) 70 ml Lösungsmittel
4) 130 ml Frakt.2, Schmp. 86-88°, 0,8 g = 42 %

Fraktion 2 hatte nach Umkristallisieren aus Äthanol einen Schmelzpunkt von 88,4-89° (mit geeichtem Anschützthermometer), der sich nicht weiter erhöhen ließ.

Brom-Bestimmung

Die Analyse wurde in einer Wurtzschmitt-Bombe ausgeführt und das entstandene Bromid nach Volhardt titriert.

Einwaage: 73,5 mg Dibromid
Vorlage: 10 ml 0,1 n Silbernitrat F = 0,9988
Verbrauch: 5,0 ml 0,1 n Ammonrhodanid F = 1,0156
entspr. 39,235 mg Brom = 53,38 %

Ein Blindversuch mit Dibromid Schmp. 85° ergab 53,42 % Brom, der berechnete Gehalt ist 53,98 %.

Regenerierung des trans- $\Delta^{2,3}$-Oktalins

200 mg Dibromid Schmp. 89° (0,675 mMol) wurden zu einer Aufschlämmung von 0,5 g Zinkstaub (p.a.Merck) in 2 ml Äthanol abs. gegeben und zunächst 1,5 Stunden bei Zimmertemperatur, dann 2,5 Stunden bei 65° gerührt (Magnetrührer). Anschließend wurde vom Zink abfiltriert, das Zink mehrmals mit Äther gewaschen und der Äther sowie der größte Teil des Alkohols über eine 15 cm Vigreux-Kolonne abdestilliert. Der Rückstand wurde gaschromatographisch analysiert (Säule: 6 m Polyäthylenglykol 4000 , 140°, 2 atm.) und ergab einen Peak, der an derselben Stelle erschien wie reines trans- $\Delta^{2,3}$-Oktalin. Die Substanz wurde dann präparativ in Schwefelkohlenstoff aufgefangen. Das davon aufgenommene IR-Spektrum stimmte völlig mit dem des trans- $\Delta^{2,3}$-Oktalins überein.

Trans-1,2-Dimethyl-1,2-Dibromcyclohexan

A) 2-Methylcyclohexanol-(1)

500 g reines kristallisiertes o-Kresol wurden auf die übliche Weise im Autoklaven bei 150° mit Raney-Nickel hydriert[66].

Ausbeute: 350 g = 70 % d.Th.
$Sdp._9$ 58°

B) 2-Methylcyclohexanon-(1)

Die Oxydation des Cyclohexanols zum Keton erfolgte nach Bachmann und Raunio[67] durch Oxydation mit Kaliumchromat-Schwefelsäure.
210 g (1,1 Mol) Kaliumchromat in 1,2 l Wasser wurden mit 171 g (1,5 Mol) 2-Methylcyclohexanol-(1) versetzt. Dann wurden langsam unter Eiskühlung 190 ml (3,5 Mol) konz. Schwefelsäure zugetropft in dem Maße, daß die Temperatur stets bei etwa 40° blieb. Nach Aufarbeiten wurde das Keton i.V. destilliert.

Ausbeute: 134 g = 77 % d.Th.
$Sdp._{10}$: 44-45°

C) 1,2-Dimethylcyclohexanol-(1)

Die zweite Methylgruppe wurde durch Grignard-Umsetzung des Ketons mit Methylmagnesiumbromid eingeführt.
Zu 24 g (ca. 1 Mol) Magnesiumspänen unter 200 ml Äther wurde so lange gasförmiges Methylbromid geleitet, bis sich alles gelöst hatte. Um Methylbromidverluste zu vermeiden, wurde ein Kühler verwendet mit angeschmolzenem Dewar-Mantel, der eine Kühlung mit Methanol/Trockeneis erlaubte. Anschließend wurden 100 g (0,9 Mol) des Ketons in 100 ml Äther zugetropft. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde i.V. destilliert.

---

66) vergl. A.Hubele, Dissertation Tübingen 1959
67) W.E.Bachmann u. E.Raunio, J.Amer.chem.Soc. 72, 2530 (1950)

Ausbeute: 90 g = 78 % d.Th.
$Sdp._{16}$: 59-61°; n_D^{20}: 1,4608; n_D^{14}: 1,4637
Lit.[68] n_D^{14}: 1,463

D) 1,2-Dimethylcyclohexen-(1)

90 g 1,2-Dimethylcyclohexanol-(1) wurden mit der gleichen Menge 50prozentiger Schwefelsäure 4 Stunden zum Sieden erhitzt[69]. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden 61,5 g (79,5 % d.Th.) 1,2-Dimethylcyclohexen-(1) erhalten.

$Sdp._{20mm}$: 37,5°
n_D^{20}: 1,4591; Lit.[69] n_D^{20}: 1,4590

E) Trans-1,2-Dimethyl-1,2-Dibromcyclohexan

33 g (0,3 Mol) 1,2-Dimethylcyclohexen-1 wurden in der üblichen Weise mit 48 g (0,3 Mol) Brom in Chloroform umgesetzt.

Rohausbeute: 73 g = 90 % d.Th. Dibromid

Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Aceton wurden schließlich etwa 10 g vom Schmp. 151-153° erhalten. Der so gefundene unkorrigierte Schmelzpunkt konnte auch durch weiteres Umkristallisieren aus Aceton nicht weiter erhöht werden. Die in der Literatur[70,71] angegebenen Schmelzpunkte bewegen sich zwischen 150° (Meerwein[70]) und 154-156° (Wallach[71]).

Das auf diese Weise erhaltene reinste Dibromid wurde für die kinetischen Messungen und die Bestimmung des Dipolmoments verwendet.

---

68) K.v.Auwers, Liebigs Ann.Chem. 420, 96
69) S.Nametkin und N.Delektorskaja, Chem.Ber. 57, 584 (1924)
70) H.Meerwein, Liebigs Ann.Chem. 405, 147 (1914)
71) C.Wallach, Liebigs Ann.Chem. 396, 280 (1913)

1-Methyl-trans-1,2-Dibromcyclohexan

A) 1-Methylcyclohexanol-(1)

80 g (0,82 Mol) frisch destilliertes Cyclohexanon wurden in der bei 1,2-Dimethylcyclohexanol-(1) beschriebenen Weise mit Methylmagnesiumbromid umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurden 73,6 g (79 % d.Th.) 1-Methylcyclohexanol-(1) erhalten.

Sdp.$_{10mm}$: 52-53° Lit.Sdp.$_{20mm}$[72]: 68°

Schmp.: 24-25° Lit.: 25-26°

B) 1-Methylcyclohexen-(1)

73,6 g (0,65 Mol) 1-Methylcyclohexanol-(1) wurden mit 50 g konz. Schwefelsäure und 50 ml Wasser 3 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt und anschließend wie üblich aufgearbeitet. Ausbeute nach Destillation über eine 15 cm Vigreux-Kolonne:

51 g = 82 % d.Th. Sdp.$_{737mm}$: 106,5-108°

Lit.Sdp.$_{753mm}$[73]: 109-110°

C) 1-Methyl-1,2-trans-Dibromcyclohexan

23 g (0,24 Mol) 1-Methylcyclohexen-(1) wurden nach der üblichen Methode mit 32 g (0,25 Mol) Brom in Chloroform umgesetzt.

Ausbeute an rohem Dibromid: 58 g = 95 % d.Th.

Zur Reinigung wurde das Dibromid zunächst einer Vakuumdestillation über eine 30 cm Vigreux-Kolonne unterworfen. Dann wurde mehrmals aus Pentan bei -40° umkristallisiert (eine Operation, die mit großen Verlusten behaftet war); das so vorgereinigte Dibromid wurde dann noch zweimal über eine 20 cm Vigreux-Kolonne destilliert, wobei jeweils die völlig farblose Mittelfraktion verwendet wurde. Der Brechungsindex veränderte sich dabei von der ersten zur zweiten Destillation

---

72) N.D.Zelinsky, Chem.Ber. 34, 2880 (1901)

73) S.Nametkin u. A.Jarzeff, Chem.Ber. 56, 1803 (1923)

nicht mehr, die dabei erhaltene Mittelfraktion wurde deshalb als rein angesprochen.

Endausbeute: etwa 9 g
$Sdp._{11mm}$: 96,3-96,8°; $Sdp._{9mm}$: 91,8-92,3°;
Lit.$Sdp._{12mm}$[74]: 100-102°
n_D^{20}: 1,5420

2-Methyl-2,3-Dibrombutan

A) 2-Methylbuten-(2)[75]

Aus 65 g (0,75 Mol) frisch dest. tert. Amylalkohol wurden nach der Vorschrift von Norris und Reuter[75] mit einem Gemisch aus 50 g konz. Schwefelsäure und 100 ml Wasser auf dem Wasserbad bei 60-80° dehydratisiert.

Ausbeute: 40 g = 75 % d.Th. nach Fraktionierung über eine 30 cm Vigreux-Kolonne
$Sdp._{732mm}$: 35,5-37,5°

B) 2-Methyl-2,3-Dibrombutan

1)[75] 35 g (0,5 Mol) 2-Methylbuten-(2) wurden mit 80 g (25,5 ml) (0,5 Mol) nach der üblichen Methode in Chloroform umgesetzt.

Ausbeute an Rohprodukt: 80 g = 70 % d.Th.

Bei der Destillation i.V. trat starke Zersetzung ein, die Lösung färbte sich schwarz, und es ging ein großer, braun gefärbter Vorlauf über. Wegen der dabei entstandenen großen Verluste wurde das Dibromid in einem zweiten Ansatz nach einer andern Methode dargestellt.

2) Nach der Org. Synth. 13 (1933) S. 68 angegebenen Vorschrift wurden 100 g (1,12 Mol) tert. Amylalkohol mit 182 g (1,12 Mol) Brom umgesetzt. Das so erhaltene Dibromid wurde zusammen mit dem im ersten Ansatz gewonnenen mehrmals i.V.

---

74) N.D.Zelinsky u. A.Gorsky, Chem.Ber. 41, 2630 (1908)
75) J.F.Norris u. R.Reuter, J.Amer.chem.Soc. 49, 2630 (1927)

fraktioniert, anschließend mehrmals bei -10° aus Pentan umkristallisiert und schließlich noch zweimal i.V. über eine 30 cm Vigreux-Kolonne destilliert. Die bei der letzten Destillation erhaltene Mittelfraktion wurde für die Messungen verwendet.

$Sdp._{9mm}$	47-47,5°		
Schmp.	10-12°	Lit.[76]:	14-16°
n_D^{20}	1,5091	Lit.[76]:	1,5090

Versuch einer Reinigung des 2-Methyl-2,3-Dibrombutan durch Drehbanddestillation

Um ein einfacheres, weniger verlustreiches Reinigungsverfahren für das 2-Methyl-2,3-Dibrombutan zu finden, wurden die im Verlauf der verschiedenen Destillationen angefallenen Vorfraktionen über die Drehbandkolonne destilliert. Dabei wurden mehrere Fraktionen erhalten, die im Kühlschrank (5-6°) fest wurden, das Verfahren schien also erfolgversprechend zu sein. Der Versuch mit schon weitgehend gereinigtem Dibromid schlug jedoch fehl. Es trat Zersetzung ein - eventuell durch Reaktion des Debromids mit dem Metallband - und die Zersetzungsprodukte wurden über alle Fraktionen hin verschleppt. Der Versuch wurde nicht wiederholt.

2,3-Dimethyl-2,3-Dibrombutan

A) 2,2-Dimethylbutanl-(3) (Pinakolinalkohol)[77]

78 g (0,75 Mol) Pinakolon wurden in 400 ml Äther gelöst, in einem 2 l Rundkolben, der mit Anschützaufsatz und Liebigkühler versehen war, mit 400 ml Wasser unterschichtet und durch anteilweise Zugabe von 40 g (1,5 Mol) Natrium reduziert. Anschließend wurde der Äther abgetrennt, gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und destilliert über eine 30 cm Vigreux-Kolonne. Nach Abdestillieren des Äthers ging der Haupt-

---

76) C.M.Suter u. H.D.Zook, J.Amer.chem.Soc. 66, 741 (1944)
77) A.Richard, Ann.Chim.(8), 21, 346

anteil bei 116-117° (738 Torr) über.

Ausbeute: 61 g = 77 % d.Th. n_D^{20}: 1,4143; Lit.[78]: 1,4146

B) 2,3-Dimethylbutanol-(2)[79]

74 g (1,25 Mol) Aceton wurden mit Isopropylmagnesiumbromid, dargestellt aus 100 g (1,25 Mol) Isopropylchlorid und 31 g (1,25 Mol) Magnesium, in der üblichen Weise umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wurde über eine 30 cm Vigreux-Kolonne destilliert. Die Hauptfraktion ging bei 115-116° (743 Torr) über.

Ausbeute: 35 g = 27 % d.Th.

n_D^{20}: 1,4171; Lit.[80]: 1,4176

C) 2,3-Dimethylbuten-(2)

1) 61 g (etwa 0,6 Mol) Pinakolinalkohol wurden mit 150 g (1,2 Mol) frisch geschmolzenem Zinkchlorid etwa 1,5 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach Wasserdampfdestillation und Aufarbeitung wurde nach Zusatz von etwas Natrium über eine 30 cm Vigreux-Kolonne fraktioniert. Nach einem geringen Vorlauf ging die Hauptfraktion unter Atmosphärendruck bei 66-69° über.

n_D^{20}: 1,4068; Lit.[80]: n_D^{20}: 1,4124

Das so erhaltene Produkt wurde nochmals über eine 30 cm Vigreux-Kolonne destilliert, dabei wurden zwei Fraktionen erhalten:

I) Sdp. 66-68,5°; 12 g n_D^{20}: 1,4083

II) Sdp. 68,5-69,5°; 20 g n_D^{20}: 1,4105

Die Fraktion II wurde zusammen mit dem Produkt des unter 2) beschriebenen Ansatzes weiter gereinigt.

---

78) Ch.Friedel u. R.Silva, Jahresber.Fortschr.Chem.1873, 339

79) R.C.Laughlin, C.W.Nash u. F.C.Withmore, J.Amer.chem.Soc. 56, 1395 (1934)

80) G.B.Kistiakowsky, J.R.Ruhoff, H.A.Smith u. W.E.Vaughan, J.Amer.chem.Soc. 58, 140 (1936)

2)[80] 35 g (etwa 0,35 Mol) 2,3-Dimethylbutanol-(2) wurden mit 3 ml 50prozentiger Schwefelsäure auf dem Wasserbad dehydratisiert. Das gleichzeitig über eine Kolonne abdestillierte Olefin wurde nach Aufarbeiten über eine 30 cm Vigreux-Kolonne fraktioniert.

Hauptfraktion: Sdp.$_{718\ mm}$: 64–70°; n_D^{20}: 1,4089

Ausbeute: 23,5 g = 80 % d.Th.

Zur weiteren Reinigung wurde das Olefin zusammen mit Fraktion II aus Ansatz 1) mit Methanol destilliert, wobei es zwischen 47 und 50° mit Methanol als Azeotrop überging. Nach Auswaschen des Methanols mit Wasser wurde in einer erneuten fraktionierten Destillation als höchstsiedende Fraktion ein Produkt erhalten, das bei 71,5-72° (739 Torr) überging.

Gesamtausbeute: 35 g

n_D^{20}: 1,4120; Lit.[80]: n_D^{20}: 1,4124

D) 2,3-Dimethyl-2,3-Dibrombutan

33,5 g (0,4 Mol) 2,3-Dimethylbuten-(2) wurden nach der üblichen Methode mit 64 g (20,5 ml; 0,4 Mol) Brom in Chloroform umgesetzt. Nach Absaugen des Lösungsmittels wurden 78 g ≙ 80 % d.Th. Dibromid erhalten. Die Reinigung des Rohprodukts gestaltete sich sehr verlustreich, da das Dibromid in unreinem Zustand äußerst leicht zersetzlich ist. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äther und Behandeln mit Tierkohle wurde schließlich ein farbloses Produkt erhalten, das in großen, durchsichtigen Nadeln kristallisierte.

Ausbeute: 18 g = 18,5 % d.Th.

Schmp.: 171-173° unter Zersetzung (im offenen Rohr)

Lit.Schmp.[81]: 173°

---

81) C.K.Ingold u. C.W.Shoppee, J.Chem.Soc.(London), 1928, 392

Auswertung der Meßergebnisse der Bromabspaltung

a) Die Berechnung der R.G.-Konstanten

Die Bromabspaltung verläuft bimolekular und gehorcht somit, da Dibromid- und Jodidkonzentration von vergleichbarer Größe sind, dem Gesetz einer Reaktion 2. Ordnung:

$$-\frac{d\,(b - x_b)}{dt} = k\,(a - x_a)\,(b - x_b)$$

Dabei bedeuten:

- a die Ausgangskonzentration an Jodid
- b die Ausgangskonzentration an Dibromid
- x_b die Konzentration des umgesetzten Dibromids
- x_a die Konzentration des umgesetzten Jodids
- t die Zeit

Bei der Integration dieser Differentialgleichung muß berücksichtigt werden, daß nach der Beziehung

$$RR'\overset{\overset{Br}{|}}{C} - \underset{\underset{Br}{|}}{C}R''R''' + 3\ KJ \longrightarrow RR'C{=}CR''R''' + J_3'$$

die Jodidkonzentration dreimal so rasch abnimmt wie die Dibromidkonzentration.

Bedeuten

φ den Bruchteil des umgesetzten Dibromids
$b = x_b$ die Konzentration des umgesetzten Dibromids
$3b = x_a$ die Konzentration des umgesetzten Jodids

und integriert man zwischen den Grenzen t_1 und t_2, dann erhält man für die Intervallkonstante die Beziehung:

$$k = \frac{1}{(a - 3b)(t_2 - t_1)} \cdot \left(\ln \frac{1 - 3b\varphi_2/a}{1 - \varphi_2} - \ln \frac{1 - 3b\varphi_1/a}{1 - \varphi_1}\right)$$

oder in Form einer Differentialgleichung:

$$k = \frac{1}{a - 3b} \cdot d \ln \frac{1 - 3b\varphi/a}{1 - \varphi} / dt$$

Umgerechnet auf dekadische Logarithmen ergibt dies die von W.G.Young, D.Pressman und C.D.Coryell[10b] verwendete Beziehung:

$$k = \frac{2,303}{a - 3b} \cdot d \log \frac{1 - 3b\vartheta/a}{1 - \vartheta} / dt$$

Um einzelne herausfallende Meßpunkte sofort zu eliminieren, wurde k graphisch ermittelt, und zwar wurde der Ausdruck $\frac{1 - 3b\vartheta/a}{1 - \vartheta} = Q$ gegen die Zeit t (in Stunden) aufgetragen. Dies muß, vorausgesetzt, daß die Gleichung richtig ist, eine Gerade ergeben, deren Steigung, multipliziert mit $\frac{2,303}{a - 3b} = F$ die R.G.-Konstante k ergibt.

Aktivierungsenergien und Aktivierungsentropien

Die Aktivierungsenergien wurden mit Hilfe der Arrhenius'schen Beziehung[82]

$$q = -2,303 \cdot R \cdot \frac{d (\log k)}{d (1/T)}$$ ermittelt.

Die Auswertung erfolgte graphisch, indem die experimentell bestimmten Werte von log k gegen die reziproke Temperatur aufgetragen und die daraus errechnete Steigung der Geraden mit 2,303.R multipliziert wurde. Vorausgesetzt ist dabei, daß log k = f(1/T) eine Gerade ergibt. Diese Voraussetzung scheint nach den experimentellen Befunden in erster Näherung zu stimmen. Beim 9,10-Dibromdekalin treten allerdings Abweichungen von der Linearität auf, die darauf hinweisen, daß hier die Aktivierungsenergie selbst temperaturabhängig ist, und zwar mit steigender Temperatur zunimmt. Dies ist verständlich, denn der koplanare Übergangszustand bedeutet ein hohes Maß an Symmetrie, die durch zunehmende Wärmebewegung gestört werden wird.

Die Aktivierungsentropien wurden nach der von Eyring[83] ent-

---

82) s.z.B. E.S.Gould,"Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie", Verlag Chemie, Weinheim, Bergstr., 1962 S. 216

83) S.Glasstone, K.J.Laidler u. H.Eyring,"The theory of Rate processes" Mc Graw-Hill Book Comp. New York 1941 S.14

wickelten Gleichung

$$\Delta S = 2{,}303.R \left(\log k + \frac{\Delta H}{2{,}303RT} - \log \frac{k_B \cdot T}{h}\right)$$

errechnet, worin ΔH die um den Faktor RT (bei 20° etwa 0,6 kcal) verminderte Aktivierungsenergie, k_B die Boltzmann-Konstante (in erg/grad) und h das Plancksche Wirkungsquantum (in erg.sec) bedeuten[47].

Die Berechnung der Entropiewerte ist allerdings mit großer Unsicherheit behaftet. Rechnet man mit einer durchschnittlichen Fehlerbelastung von ± 0,5 kcal für die Aktivierungsenergie, was bei einem Absolutbetrag von 20 kcal etwa ± 2,5 % bedeutet, dann ergibt das für ΔS einen maximalen Fehler von ± 2 cal, was bei einer durchschnittlichen Größe der Entropiewerte von 10 cal/grad.mol etwa 20 % entspricht.

Kinetische Messungen

Die Lösungen enthielten im allgemeinen 0,012 Mol/l Dibromid und 0,12 Mol/l Kaliumjodid. In einigen Fällen wurde, um die Reaktion zu beschleunigen, die Konzentration an Dibromid und Jodid verdoppelt, was jedoch, wie aus der Linearität der log k/t-Kurven hervorgeht, die R.G.Konstante nicht meßbar beeinflußte. Vom schwer löslichen 9,10-Dibromdekalin wurde jeweils eine 0,005 m Lösung mit 0,05 m KJ-Lösung umgesetzt. Als Lösungsmittel diente wasserfreies Methanol, das mit trockenem Stickstoff durchgespült worden war und unter Stickstoff abgefüllt wurde; ohne diese Vorsichtsmaßregel färbte sich eine methanolische KJ-Lösung im Laufe eines Tages gelblich.
Die methanolischen Lösungen von Dibromid und Kaliumjodid wurden in Ampullen abgefüllt (für jede Meßreihe 9 Ampullen mit etwa 11 ml Lösung), diese zugeschmolzen und in den Thermostaten gebracht. Die Temperaturkonstanz der Thermostaten betrug im allgemeinen etwa ± 0,05°. Zur Bestimmung des Umsatzes wurde nach bestimmten Zeiten jeweils eine Ampulle entnommen, auf 20° abgekühlt, dann wurden 10 ml abpipettiert und in verdünnt salzsaurer Lösung mit n/100 Natriumthiosulfat-

lösung potentiometrisch titriert (Potentiograph der Fa. Metrohm, Herisau, unter Verwendung von Platin-Kalomel-Kombinationselektroden).

Die Messungen wurden nach der Vorschrift von Young, Pressman und Coryell[10b] ausgeführt und berechnet.

Bei allen Dibromiden, beim 9,10-Dibromdekalin schon von 30° ab, macht sich bei höherer Temperatur mit fortschreitender Reaktion eine Verminderung der aus der Titration berechneten Jodmenge bemerkbar, wenn etwa die Hälfte des Dibromids reagiert hat; es wurden deshalb nur die Messungen bis zum halben Umsatz berücksichtigt. Wahrscheinlich ist nur bis zu diesem die zur Berechnung benutzte Formel brauchbar, welche auf der Bruttogleichung basiert, die mit der Bildung von $KJ_3^!$ rechnet (s.S. 3), in sie geht die Konzentration der Jodionen ein. Denkbar, wenn auch unwahrscheinlich, wäre auch die Bildung eines relativ stabilen Dijodids nach vorhergegangener Verschiebung der Doppelbindung im zunächst gebildeten Olefin.

Tabellarische Zusammenfassung der Meßreihen

Zur Errechnung des in den Tabellen angegebenen Bruchteils des umgesetzten Dibromids wurde die folgende Beziehung verwendet:

$$\varphi = \frac{\text{ml } \frac{n}{100} \text{ Thiosulfat} \cdot F_{\text{Thiosulfat}} \cdot \text{Molgewicht Dibromid}}{\text{Gesamteinwaage Dibromid} \cdot 20}$$

Der Ausdruck $\frac{1 - 3b\varphi}{a} / 1 - \varphi$ wurde in den Tabellen mit Q abgekürzt.

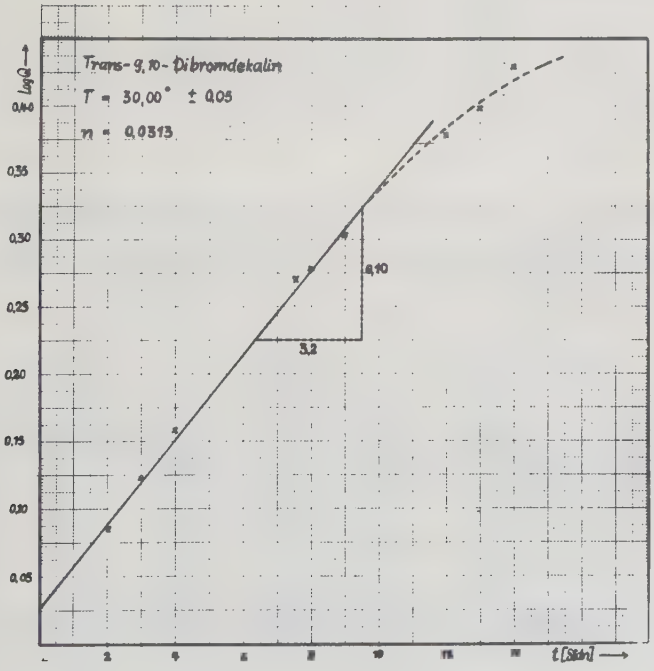


Abb. 7) Beispiel für die graphische Auswertung der Meßergebnisse

Trans-1,2-Dibromcyclohexan Temperatur: 75,00° ± 0,05°

Einwaagen: 4,15920 g KJ entspr. 0,2505 Mol/l = a
0,59795 g Dibromid entspr. 0,07415 Mol/l = b
Faktor der Thiosulfatlösung: 0,9433

t(Std)	ml	φ	log Q	$k_I \cdot 10^6$ [l·Mol^{-1}Std^{-1}]
20	5,20	0,099	0,033	0,02129
44	10,19	0,195	0,069	0,01959
55	12,18	0,233	0,084	0,01854
67	14,34	0,274	0,102	0,01985
115	21,30	0,407	0,171	0,01867
139	24,00	0,458	0,203	0,01724
188	25,97	0,496	0,229	0,00696
212	27,62	0,528	0,252	0,01293
338	30,30	0,579	0,294	0,00431

Daraus ergibt sich, umgerechnet auf die Einheit [Mol^{-1}s^{-1}]:

$$K_{m(1-6)} = (0{,}535 \pm 0{,}05) \cdot 10^{-5} \ [\text{l} \cdot \text{Mol}^{-1}\text{s}^{-1}]$$

Aus der Kurve:

$$K_{graph.} = 0{,}513 \cdot 10^{-5} \ [\text{l} \cdot \text{Mol}^{-1}\text{s}^{-1}]$$

Als Vergleich die Werte von Weinstock, Lewis und Bordwell[4], die in 99prozentigem Methanol gemessen wurden:

$$K = 0{,}600 \cdot 10^{-5} \ [\text{l} \cdot \text{Mol}^{-1}\text{s}^{-1}] \text{ bzw.}$$
$$0{,}582 \cdot 10^{-5} \ [\text{l} \cdot \text{Mol}^{-1}\text{s}^{-1}]$$

Die angegebenen Werte sind unkorrigiert in Bezug auf die thermische Ausdehnung des Lösungsmittels.

9,10-Dibrom-trans-Dekalin Temperatur: 15,00° ± 0,05°

Einwaagen: 0,84408 g KJ entspr. 0,05084 Mol/l = a
0,14714 g Dibromid entspr. 0,01491 Mol/l = 3b
Faktor der Thiosulfatlösung: 0,9781

t(Std)	ml	φ	log Q	$k_I \cdot 10^6$ [l·Mol^{-1}s^{-1}]	
14,0	2,78	0,274	0,103	130,7	Mittelwert der Inter-
18,0	3,34	0,330	0,130	75,3	vallkonstanten:
22,0	3,81	0,375	0,158	120,5	$k_m = (104 \pm 8) \cdot 10^{-6}$
26,0	4,22	0,415	0,177	83,0	[l·Mol^{-1}s^{-1}]
38,0	5,52	0,543	0,265	131,3	
42,0	5,70	0,561	0,280	65,2	Graphisch ermittelter
46,0	5,98	0,588	0,303	104,6	Wert:
50,0	6,26	0,616	0,329	116,5	$k_{gr.} = 111 \cdot 10^{-6}$
62,0	6,94	0,683	0,402	107,9	[l·Mol^{-1}s^{-1}]

9,10-Dibrom-trans-Dekalin Temperatur: 20,00° ± 0,05°

Einwaagen: 0,88030 g KJ entspr. 0,05302 Mol/l = a
0,17893 g Dibromid entspr. 0,01814 Mol/l = 3b
Faktor der Thiosulfatlösung: 0,9947

t(Std)	ml	φ	log Q	$k_I \cdot 10^6$ [l·Mol^{-1}s^{-1}]	
12,0	4,29	0,353	0,133	204	Mittelwert der Inter-
15,0	5,00	0,411	0,164	189	vallkonstanten:
18,0	5,45	0,448	0,186	133	$k_m = (168 \pm 14) \cdot 10^{-6}$
23,0	6,33	0,521	0,234	179	[l·Mol^{-1}s^{-1}]
35,0	7,85	0,646	0,343	165	
40,0	8,23	0,677	0,376	126	Graphisch ermittelter
60,0	9,36	0,770	0,506	118	Wert:
85,0	10,06	0,828	0,620	84	$k_{gr.} = 169 \cdot 10^{-6}$ [l·Mol^{-1}s^{-1}]

9,10-Dibrom-trans-Dekalin Temperatur: 25,00° ± 0,05°

Einwaagen: 0,84260 g KJ entspr. 0,05075 Mol/l = a
0,15288 g Dibromid entspr. 0,00517 Mol/l = b
Faktor der Thiosulfatlösung: 0,9781

t(std)	ml	φ	log Q	$k_I \cdot 10^6$ [l·Mol^{-1}s^{-1}]	
2,0	1,62	0,146	0,046	418	Mittelwert der Inter-
4,0	2,86	0,258	0,094	436	vallkonstanten:
6,0	3,88	0,351	0,139	403	$k_m = (388 \pm 12) \cdot 10^{-6}$
12,0	6,14	0,555	0,271	400	[l·Mol^{-1}s^{-1}]
14,0	6,66	0,602	0,312	373	
16,0	7,10	0,641	0,350	347	Graphisch ermittelter
22,0	8,05	0,727	0,455	314	Wert:
26,0	8,38	0,757	0,500	412	$k_{gr.} = 378 \cdot 10^{-6}$ [l·Mol^{-1}s^{-1}

9,10-Dibrom-trans-Dekalin Temperatur: 25,00° ± 0,05°

Einwaagen: 0,84425 g KJ entspr. 0,05085 Mol/l = a
0,14542 g Dibromid entspr. 0,00492 Mol/l = b
Faktor der Thiosulfatlösung: 0,9781

t(Std)	ml	φ	log Q	$k_I \cdot 10^6$ [l·Mol^{-1}s^{-1}]	
2,0	1,37	0,130	0,044	388	Mittelwert der Inter-
4,0	2,55	0,242	0,089	400	vallkonstanten:
6,0	3,38	0,321	0,126	328	$k_m = (326 \pm 25) \cdot 10^{-6}$
10,0	4,87	0,463	0,207	361	[l·Mol^{-1}s^{-1}]
12,0	5,48	0,520	0,248	358	
14,0	5,78	0,549	0,270	201	Graphisch ermittelter
18,0	6,57	0,624	0,338	301	Wert:
20,0	6,87	0,652	0,368	259	$k_{gr.} = 321 \cdot 10^{-6}$ [l·Mol^{-1}s^{-1}
22,0	7,21	0,685	0,406	336	

9,10-Dibrom-trans-Dekalin Temperatur: 30,00° ± 0,05°

Einwaagen: 0,84390 g KJ entspr. 0,05083 Mol/l = a
0,14424 g Dibromid entspr. 0,00487 Mol/l = b
Faktor der Thiosulfatlösung: 0,9781

t(Std)	ml	φ	log Q	$k_I \cdot 10^6$ [l·Mol^{-1}s^{-1}]
2,0	2,36	0,226	0,082	725
3,0	3,20	0,306	0,119	646
4,0	3,96	0,379	0,157	676
7,0	5,42	0,519	0,248	535
8,0	5,78	0,553	0,274	471
9,0	6,21	0,595	0,311	648
12,0	6,75	0,646	0,362	299
13,0	6,86	0,657	0,374	210
14,0	7,02	0,672	0,391	305

Mittelwert der Intervallkonstanten (1-6):
$k_m = (617 \pm 70) \cdot 10^{-6}$
[l·Mol^{-1}s^{-1}]
Graphisch ermittelter Wert:
$k_{gr.} = 567 \cdot 10^{-6}$ [l·Mol^{-1}s^{-1}]

9,10-Dibrom-trans-Dekalin Temperatur: 30,00° ± 0,05°

Einwaagen: 0,84165 g KJ entspr. 0,05070 Mol/l = a
0,14615 g Dibromid entspr. 0,00495 Mol/l = b
Faktor der Thiosulfatlösung: 0,9781

t(Std)	ml	φ	log Q	$k_I \cdot 10^6$ [l·Mol^{-1}s^{-1}]
2,0	2,36	0,234	0,085	757
3,0	3,18	0,315	0,123	670
4,0	3,85	0,382	0,158	628
7,5	5,57	0,552	0,272	583
8,0	5,64	0,559	0,278	265
9,0	5,93	0,588	0,303	448
12,0	6,68	0,662	0,378	442
13,0	6,86	0,680	0,399	374
14,0	7,10	0,704	0,429	538

Mittelwert der Intervallkonstanten (ohne 1u.5):
$k_m = (550 \pm 90) \cdot 10^{-6}$
[l·Mol^{-1}s^{-1}]
Graphisch ermittelter Wert:
$k_{gr.} = 557 \cdot 10^{-6}$ [l·Mol^{-1}s^{-1}]

Als Mittelwert aus allen Intervallkonstanten ergibt sich nach Eliminierung der Extremwerte:

$$k_M = (583 \pm 30) \cdot 10^{-6} [l \cdot Mol^{-1} s^{-1}]$$

Als graphischer Mittelwert ergibt sich:

$$k_{Gr.} = 562 \cdot 10^{-6} [l \cdot Mol^{-1} s^{-1}]$$

9,10-Dibrom-trans-Dekalin Temperatur: 35,00° ± 0,05°

Einwaagen: 0,84626 g KJ entspr. 0,05097 Mol/l = a
0,14635 g Dibromid entspr. 0,00495 Mol/l = b
Faktor der Thiosulfatlösung: 0,9781

t(Std)	ml	φ	log Q	$k_I \cdot 10^6$ [l·Mol^{-1}s^{-1}]
0,5	1,18	0,117	0,039	1397
1,0	2,10	0,208	0,074	1245
2,0	3,50	0,346	0,138	1136
3,0	4,45	0,440	0,192	955
4,0	5,58	0,552	0,273	1422
5,0	5,75	0,569	0,287	251
6,0	6,18	0,611	0,325	675
7,0	6,50	0,643	0,357	573
9,0	7,00	0,692	0,414	998

Mittelwert der Intervallkonstanten (1-5):
$k_m = (1228 \pm 150) \cdot 10^{-6}$ [l·Mol^{-1}s^{-1}]

Graphisch ermittelter Wert:
$k_{gr.} = 1014 \cdot 10^{-6}$ [l·Mol^{-1}s^{-1}]

9,10-Dibrom-trans-Dekalin Temperatur: 35,00° ± 0,05°

Einwaagen: 0,84268 g KJ entspr. 0,05076 Mol/l = a
0,14579 g Dibromid entspr. 0,00493 Mol/l = b
Faktor der Thiosulfatlösung: 0,9781

t(Std)	ml	φ	log Q	$k_I \cdot 10^6$ [l·Mol^{-1}s^{-1}]
0,5	1,16	0,115	0,034	1219
1,0	2,04	0,203	0,072	1344
1,5	2,82	0,280	0,106	1195
2,0	3,48	0,346	0,138	1155
2,5	3,96	0,393	0,164	918
3,0	4,48	0,445	0,195	1115
4,0	5,27	0,523	0,250	966
5,0	5,80	0,576	0,293	770
6,0	6,20	0,616	0,330	655

Mittelwert der Intervallkonstanten (1-7):
$k_m = (1131 \pm 112) \cdot 10^{-6}$ [l·Mol^{-1}s^{-1}]

Graphisch ermittelter Wert:
$k_{gr.} = 1089 \cdot 10^{-6}$ [l·Mol^{-1}s^{-1}]

Als Mittelwert aus allen Intervallkonstanten ergibt sich nach Eliminierung der Extremwerte:

$$k_M = (1179 \pm 48) \cdot 10^{-6} \text{ [l·Mol}^{-1}\text{s}^{-1}\text{]}$$

Als graphischer Mittelwert ergibt sich:

$$k_{Gr.} = 1051 \cdot 10^{-6} \text{ [l·Mol}^{-1}\text{s}^{-1}\text{]}$$

Trans-2,3-Dibrom-trans-Dekalin Schmp. 85°

Einwaagen: 1,9976 g KJ entspr. 0,12033 Mol/l = a
0,3505 g Dibromid entspr. 0,01184 Mol/l = b
Faktor der Thiosulfatlösung: 0,9099
Temperatur: 50,00° ± 0,05°

t(Std)	ml	φ	log Q	$k_I \cdot 10^6$ [l·Mol^{-1}s^{-1}]
2,0	0,24	0,009	0,003	1,078
7,0	0,30	0,012	0,004	1,055
19,0	0,39	0,015	0,005	0,703
47,0	0,64	0,025	0,008	0,797
719,0	5,75	0,221	0,079	0,797
842,5	6,55	0,252	0,092	0,808
034,5	7,44	0,286	0,108	0,573

Mittelwert der Intervallkonstanten:

$k_m = (0,776 \pm 0,02) \cdot 10^{-6}$ [l·Mol^{-1}s^{-1}]

Graphisch ermittelter Wert:

$k_{gr.} = 0,804 \cdot 10^{-6}$ [l·Mol^{-1}s^{-1}]

Trans-2,3-Dibrom-trans-Dekalin Schmp. 85°

Einwaagen: 2,06915 g KJ entspr. 0,12464 Mol/l = a
0,40097 g Dibromid entspr. 0,01355 Mol/l = b
Faktor der Thiosulfatlösung: 0,9099
Temperatur: 60,00° ± 0,05°

t(Std)	ml	φ	log Q	$k_I \cdot 10^6$ [l·Mol^{-1}s^{-1}]
47,0	1,92	0,065	0,020	3,20
72,0	2,76	0,093	0,029	2,80
102,5	3,71	0,125	0,040	2,70
150,0	5,10	0,171	0,057	2,70
190,0	6,10	0,205	0,070	2,46
240,5	7,31	0,246	0,086	2,50
270,5	8,02	0,269	0,097	2,64
310,0	8,94	0,300	0,110	2,66
337,5	9,58	0,322	0,121	2,83

Mittelwert der Intervallkonstanten:

$k_m = (2,66 \pm 0,08) \cdot 10^{-6}$ [l·Mol^{-1}s^{-1}]

Graphisch ermittelter Wert:

$k_{gr.} = 2,62 \cdot 10^{-6}$ [l·Mol^{-1}s^{-1}]

Trans-2,3-Dibrom-trans-Dekalin Schmp. 85°

Einwaagen: 2,07004 g KJ entspr. 0,12469 Mol/l = a
0,39795 g Dibromid entspr. 0,01345 Mol/l = b
Faktor der Thiosulfatlösung: 0,9099
Temperatur: 65,00° ± 0,05°

t(Std)	ml	φ	log Q	$k_I \cdot 10^6$ [l·Mol^{-1}s^{-1}]	
46,0	2,94	0,100	0,031	5,16	Mittelwert der Inter-
56,5	3,61	0,122	0,039	5,64	vallkonstanten (1-7):
80,0	4,80	0,162	0,054	4,65	$k_m = (4,86 \pm 0,18) \cdot 10^{-6}$
104,0	5,92	0,200	0,068	4,58	[l·Mol^{-1}s^{-1}]
120,0	6,64	0,225	0,078	5,11	
149,5	7,89	0,267	0,096	4,61	Graphisch ermittelter
189,0	9,32	0,315	0,118	4,25	Wert:
214,0	9,98	0,338	0,129	3,31	$k_{gr.} = 4,67 \cdot 10^{-6}$ [l·Mol^{-1}s^{-1}

Trans-2,3-Dibrom-trans-Dekalin Schmp. 85°

Einwaagen: 2,0013 g KJ entspr. 0,12055 Mol/l = a
0,3516 g Dibromid entspr. 0,01180 Mol/l = b
Faktor der Thiosulfatlösung: 0,9099
Temperatur: 70,00° ± 0,05°

t(Std)	ml	φ	log Q	$k_I \cdot 10^6$ [l·Mol^{-1}s^{-1}]	
0,0	1,97	0,076	0,024	8,36	Mittelwert der Inter-
6,0	2,48	0,095	0,031	8,41	vallkonstanten (1-5):
52,0	5,97	0,229	0,083	6,96	$k_m = (7,45 \pm 0,64) \cdot 10^{-6}$
102,5	8,60	0,329	0,129	6,08	[l·Mol^{-1}s^{-1}]
172,0	11,23	0,430	0,186	5,36	
238,5	13,09	0,501	0,233		Graphisch ermittelter
					Wert:
					$k_{gr.} = 7,89 \cdot 10^{-6}$ [l·Mol^{-1}s^{-1}

Trans-1,2-Dibrom-trans-Dekalin Schmp. 46°

Einwaagen: 2,99273 g KJ entspr. 0,18027 Mol/l = a
0,41141 g Dibromid entspr. 0,01390 Mol/l = b
Faktor der Thiosulfatlösung: 0,9911
Temperatur: 65,00° ± 0,05°

t(Std)	ml	φ	log Q	$k_I \cdot 10^6$ [l·Mol^{-1}s^{-1}]
23,0	1,91	0,068	0,024	4,76
47,0	3,66	0,131	0,047	4,56
62,0	4,40	0,157	0,058	3,28
75,0	5,25	0,187	0,071	4,51
95,0	6,34	0,226	0,088	3,97
119,0	7,61	0,271	0,109	4,11
128,0	7,90	0,282	0,114	2,60
143,0	8,62	0,307	0,127	4,02
152,0	8,92	0,318	0,133	2,87

Mittelwert der Intervallkonstanten:
$k_m = (3,85 \pm 0,26) \cdot 10^{-6}$ [l·Mol^{-1}s^{-1}]

Graphisch ermittelter Wert:
$k_{gr.} = 3,96 \cdot 10^{-6}$ [l·Mol^{-1}s^{-1}]

Trans-1,2-Dibrom-trans-Dekalin Schmp. 46°

Einwaagen: 3,00017 g KJ entspr. 0,18072 Mol/l = a
0,40959 g Dibromid entspr. 0,01384 Mol/l = b
Faktor der Thiosulfatlösung: 0,9911
Temperatur: 70,00° ± 0,05°

t(Std)	ml	φ	log Q	$k_I \cdot 10^6$ [l·Mol^{-1}s^{-1}]
12,0	1,78	0,064	0,022	8,47
22,0	2,96	0,106	0,038	7,28
32,0	4,10	0,147	0,054	7,40
46,0	5,54	0,198	0,076	7,14
61,0	6,77	0,242	0,096	6,10
74,0	7,84	0,281	0,114	6,51
94,0	9,29	0,333	0,141	6,22
118,0	10,90	0,390	0,174	6,31
127,0	11,34	0,406	0,184	4,93

Mittelwert der Intervallkonstanten (2-8):
$k_m = (6,71 \pm 0,21) \cdot 10^{-6}$ [l·Mol^{-1}s^{-1}]

Graphisch ermittelter Wert:
$k_{gr.} = 6,53 \cdot 10^{-6}$ [l·Mol^{-1}s^{-1}]

Trans-1,2-Dibrom-trans-Dekalin Schmp. 46°

Einwaagen: 3,00248 g KJ entspr. 0,18086 Mol/l = a
0,40130 g Dibromid entspr. 0,01356 Mol/l = b
Faktor der Thiosulfatlösung: 0,9911
Temperatur: 75,00° ± 0,05°

t(Std)	ml	φ	log Q	$k_I \cdot 10^6$ [l·Mol^{-1}s^{-1}]
11,0	2,59	0,095	0,034	16,25
21,0	4,44	0,162	0,061	12,28
25,1	5,20	0,190	0,073	13,13
31,0	6,03	0,220	0,086	10,41
45,0	8,11	0,296	0,123	11,95
48,5	8,46	0,309	0,129	8,64
60,0	9,61	0,351	0,152	9,06
73,0	10,90	0,398	0,180	9,74

Mittelwert der Intervallkonstanten (2-8):
$k_m = (10,74 \pm 0,65) \cdot 10^{-6}$ [l·Mol^{-1}s^{-1}]

Graphisch ermittelter Wert:
$k_{gr.} = 11,18 \cdot 10^{-6}$ [l·Mol^{-1}

Trans-2,3-Dibrom-cis-Dekalin Schmp. 61°

Einwaagen: 2,07168 g KJ entspr. 0,12479 Mol/l = a
0,40331 g Dibromid entspr. 0,01363 Mol/l = b
Faktor der Thiosulfatlösung: 0,9099 (1-4) bzw. 1,0965 (5-8)
Temperatur: 65,00° ± 0,05°

t(Std)	ml	φ	log Q	$k_I \cdot 10^6$ [l·Mol^{-1}s^{-1}]
167,0	2,50	0,084	0,026	1,18
234,0	3,79	0,127	0,040	1,65
309,0	4,60	0,154	0,050	0,98
354,0	5,16	0,172	0,057	1,17
426,5	4,67	0,189	0,063	0,67
526,5	5,71	0,231	0,080	1,28
667,5	7,03	0,285	0,103	1,24
815,0	8,40	0,340	0,129	1,35

Mittelwert der Intervallkonstanten:
$k_m = (1,27 \pm 0,11) \cdot 10^{-6}$ [l·Mol^{-1}s^{-1}]

Graphisch ermittelter Wert:
$k_{gr.} = 1,21 \cdot 10^{-6}$ [l·Mol^{-1}s

Trans-2,3-Dibrom-cis-Dekalin Schmp. 61°

Einwaagen: 2,09923 g KJ entspr. 0,12645 Mol/l = a
0,40325 g Dibromid entspr. 0,01363 Mol/l = b
Faktor der Thiosulfatlösung: 0,9099 (1-3) bzw. 1,0965 (4-9)
Temperatur: 70,00° ± 0,05°

t(Std)	ml	φ	log Q	$k_I \cdot 10^6$ [$l \cdot Mol^{-1}s^{-1}$]	
47,0	1,51	0,050	0,015	2,44	Mittelwert der Inter-
121,5	3,44	0,115	0,037	2,13	vallkonstanten:
167,0	4,41	0,147	0,048	1,88	$k_m = (2,10 \pm 0,11) \cdot 10^{-6}$
215,0	4,27	0,173	0,058	1,48	[$l \cdot Mol^{-1}s^{-1}$]
289,0	5,60	0,227	0,079	2,14	
340,0	6,40	0,259	0,092	2,00	Graphisch ermittelter
481,0	8,40	0,340	0,130	2,00	Wert:
558,5	9,58	0,388	0,155	2,42	$k_{gr.} = 2,03 \cdot 10^{-6}$ [$l \cdot Mol^{-1}s^{-1}$]

Trans-2,3-Dibrom-cis-Dekalin Schmp. 61°

Einwaagen: 2,11738 g KJ entspr. 0,12755 Mol/l = a
0,40443 g Dibromid entspr. 0,01367 Mol/l = b
Faktor der Thiosulfatlösung: 0,9099 (1+2) bzw. 1,0965 (3-9)
Temperatur: 75,00° ± 0,05°

t(Std)	ml	φ	log Q	$k_I \cdot 10^6$ [$l \cdot Mol^{-1}s^{-1}$]	
19,0	1,17	0,039	0,012	4,58	Mittelwert der Inter-
44,0	2,29	0,076	0,024	3,50	vallkonstanten (2-9):
73,5	2,89	0,117	0,037	3,41	$k_m = (3,37 \pm 0,11) \cdot 10^{-6}$
94,0	3,54	0,143	0,047	3,36	[$l \cdot Mol^{-1}s^{-1}$]
142,5	5,09	0,206	0,070	3,61	
168,0	5,81	0,235	0,082	3,44	Graphisch ermittelter
191,0	6,34	0,256	0,091	2,91	Wert:
262,75	8,30	0,335	0,128	3,78	$k_{gr.} = 3,51 \cdot 10^{-6}$ [$l \cdot Mol^{-1}s^{-1}$]
322,0	9,59	0,387	0,155	2,91	

Trans-1,2-Dibrom-1-Methyl-Cyclohexan

Einwaagen: 4,16675 g KJ entspr. 0,25099 Mol/l = a
0,64405 g Dibromid entspr. 0,02516 Mol/l = b
Faktor der Thiosulfatlösung: 0,9804
Temperatur: 30,00 ± 0,05°

t(Std)	ml	φ	log Q	$k_I \cdot 10^6$ [l·Mol^{-1}s^{-1}]	
0,5	0,32	0,006	0,002	13,93	Mittelwert der Inter-
3,0	1,01	0,020	0,006	6,08	vallkonstanten (2-8):
9,0	2,64	0,052	0,016	6,15	$k_m = (5{,}37 \pm 0{,}29) \cdot 10^{-6}$
23,0	6,12	0,119	0,039	6,01	[l·Mol^{-1}s^{-1}]
47,0	11,18	0,218	0,077	5,78	
95,0	18,70	0,365	0,147	5,26	Graphisch ermittelter
119,0	21,39	0,417	0,176	4,50	Wert:
167,0	25,36	0,495	0,226	3,81	$k_{gr.} = 5{,}43 \cdot 10^{-6}$[l·Mol^{-1}s^{-}
263,0	29,64	0,578	0,292	2,48	

Trans-1,2-Dibrom-1-Methyl-Cyclohexan

Einwaagen: 4,09812 g KJ entspr. 0,24686 Mol/l = a
0,64915 g Dibromid entspr. 0,02536 Mol/l = b
Faktor der Thiosulfatlösung: 0,9671
Temperatur: 40,00° ± 0,05°

t(Std)	ml	φ	log Q	$k_I \cdot 10^6$ [l·Mol^{-1}s^{-1}]	
3,0	2,96	0,055	0,017	20,80	Mittelwert der Inter-
8,0	6,76	0,129	0,042	19,22	vallkonstanten (2-6):
21,0	15,18	0,289	0,108	18,86	$k_m = (15{,}91 \pm 1{,}3) \cdot 10^{-6}$
27,0	17,68	0,332	0,131	14,44	[l·Mol^{-1}s^{-1}]
32,0	19,30	0,368	0,147	12,05	
45,0	23,95	0,457	0,199	14,99	Graphisch ermittelter
56,0	25,34	0,483	0,217	5,99	Wert:
70,0	28,65	0,546	0,263	12,44	$k_{gr.} = 16{,}94 \cdot 10^{-6}$[l·Mol^{-1}
110,0	32,25	0,615	0,323	5,64	

Trans-1,2-Dibrom-1,2-Dimethyl-Cyclohexan

Einwaagen: 2,00370 g KJ entspr. 0,12070 Mol/l = a
0,30365 g Dibromid entspr. 0,01125 Mol/l = b
Faktor der Thiosulfatlösung: 0,9506
Temperatur: 25,00° ± 0,1°

t(Std)	ml	φ	log Q	$k_I \cdot 10^6$ [l·Mol^{-1}s^{-1}]	
0,25	1,40	0,059	0,019	566,2	Mittelwert der Inter-
0,75	2,61	0,110	0,037	264,1	vallkonstanten (2-8):
1,25	3,74	0,158	0,055	264,3	$k_m = (242,3 \pm 15,2) \cdot 10^{-6}$
1,75	4,59	0,194	0,070	211,5	[l·Mol^{-1}s^{-1}]
2,50	5,91	0,250	0,094	234,9	
3,25	7,05	0,298	0,111	172,7	Graphisch ermittelter
4,00	8,03	0,340	0,137	253,6	Wert:
4,75	9,32	0,394	0,167	294,8	$k_{gr.} = 237,6 \cdot 10^{-6}$ [l·Mol^{-1}s^{-1}]
5,50	9,86	0,417	0,181	133,4	

Trans-1,2-Dibrom-1,2-Dimethyl-Cyclohexan

Einwaagen: 4,16025 g KJ entspr. 0,25060 Mol/l = a
0,67590 g Dibromid entspr. 0,02503 Mol/l = b
Faktor der Thiosulfatlösung: 0,9009
Temperatur: 30,00° ± 0,05°

t(Std)	ml	φ	log Q	$k_I \cdot 10^6$ [l·Mol^{-1}s^{-1}]	
0,5	9,36	0,169	0,058	420,2	Mittelwert der Inter-
1,0	15,68	0,282	0,106	350,1	vallkonstanten (2-6 ohne 5):
1,5	20,66	0,372	0,151	328,2	$k_m = (315,0 \pm 23,8) \cdot 10^{-6}$
3,0	31,92	0,575	0,289	336,6	[l·Mol^{-1}s^{-1}]
4,0	33,22	0,598	0,310	76,1	
7,5	43,44	0,782	0,545	245,1	Graphisch ermittelter
21,5	48,82	0,879	0,784	62,1	Wert:
30,0	49,42	0,890	0,822	16,6	$k_{gr.} = 324,0 \cdot 10^{-6}$ [l·Mol^{-1}s^{-1}]

Trans-1,2-Dibrom-1,2-Dimethyl-Cyclohexan

Einwaagen: 1,99355 g KJ entspr. 0,12009 Mol/l = a
0,30909 g Dibromid entspr. 0,01145 Mol/l = b
Faktor der Thiosulfatlösung: 0,9506
Temperatur: 35,00° ± 0,05°

t(Std)	ml	φ	log Q	$k_I \cdot 10^6$ [l·Mol^{-1}s^{-1}]	
0,25	2,81	0,117	0,039	1167,0	Mittelwert der Intervallkonstanten (2-9):
0,50	4,42	0,183	0,066	792,5	
0,75	5,85	0,243	0,090	712,5	$k_m = (742,1 \pm 15,9) \cdot 10^{-6}$
1,00	7,14	0,296	0,114	734,7	[l·Mol^{-1}s^{-1}]
1,25	8,33	0,346	0,139	741,7	
1,50	9,31	0,386	0,161	664,4	Graphisch ermittelter Wert:
1,75	10,39	0,431	0,188	794,7	
2,00	11,36	0,471	0,214	778,6	$k_{gr.} = 736,2 \cdot 10^{-6}$ [l·Mol^{-1}s^{-1}]
2,25	12,18	0,506	0,238	717,8	

Trans-1,2-Dibrom-1,2-Dimethyl-Cyclohexan

Einwaagen: 2,01563 g KJ entspr. 0,12142 Mol/l = a
0,30669 g Dibromid entspr. 0,01136 Mol/l = b
Faktor der Thiosulfatlösung: 0,9506
Temperatur: 40,00° ± 0,05°

t(Std)	ml	φ	log Q	$k_I \cdot 10^6$ [l·Mol^{-1}s^{-1}]	
0,25	3,81	0,160	0,056	1628	Mittelwert der Intervallkonstanten (2-9):
0,50	6,23	0,261	0,098	1248	
0,75	8,29	0,347	0,141	1242	$k_m = (1277 \pm 20) \cdot 10^{-6}$
1,00	10,08	0,422	0,183	1251	[l·Mol^{-1}s^{-1}]
1,25	11,76	0,492	0,230	1362	
1,50	13,03	0,545	0,270	1183	Graphisch ermittelter Wert:
1,75	14,28	0,600	0,316	1332	
2,00	15,34	0,642	0,360	1296	$k_{gr.} = 1274 \cdot 10^{-6}$ [l·Mol^{-1}s^{-1}]
2,25	16,28	0,681	0,404	1307	

2-Methyl-2,3-Dibrombutan

Einwaagen: 3,99155 g KJ entspr. 0,24044 Mol/l = a
0,60925 g Dibromid entspr. 0,02649 Mol/l = b
Faktor der Thiosulfatlösung: 0,9506
Temperatur: 30,00° ± 0,05°

t(Std)	ml	φ	log Q	$k_I \cdot 10^6$ [l·Mol^{-1}s^{-1}]	
5,0	2,44	0,044	0,013	10,41	Mittelwert der Intervallkonstanten (2-9):
10,67	4,19	0,075	0,023	6,91	
17,0	5,56	0,100	0,031	5,05	$k_m = (6,52 \pm 0,41) \cdot 10^{-6}$
25,0	8,25	0,148	0,048	8,28	[l·Mol^{-1}s^{-1}]
36,0	10,71	0,192	0,064	5,91	
49,0	13,89	0,249	0,087	7,00	Graphisch ermittelter
70,0	18,44	0,330	0,128	6,99	Wert:
79,0	19,58	0,351	0,134	4,48	
94,0	22,54	0,404	0,162	7,50	$k_{gr.} = 6,68 \cdot 10^{-6}$ [l·Mol^{-1}s^{-1}]

2-Methyl-2,3-Dibrombutan

Einwaagen: 4,02656 g KJ entspr. 0,24255 Mol/l = a
0,63060 g Dibromid entspr. 0,02742 Mol/l = b
Faktor der Thiosulfatlösung: 0,9506
Temperatur: 40,00° ± 0,05°

t(Std)	ml	φ	log Q	$k_I \cdot 10^6$ [l·Mol^{-1}s^{-1}]	
3,0	4,68	0,081	0,025	32,69	Mittelwert der Intervallkonstanten (2-9 ohne 5):
5,0	6,40	0,111	0,034	19,52	
8,67	9,78	0,169	0,055	22,31	$k_m = (20,94 \pm 0,42) \cdot 10^{-6}$
10,0	10,89	0,188	0,062	21,31	[l·Mol^{-1}s^{-1}]
11,0	11,29	0,195	0,065	10,50	
13,0	12,88	0,223	0,075	21,47	Graphisch ermittelter
15,0	14,26	0,247	0,085	19,36	Wert:
17,0	15,68	0,271	0,096	20,95	
23,0	19,76	0,342	0,128	21,67	$k_{gr.} = 20,55 \cdot 10^{-6}$ [l·Mol^{-1}s^{-1}]

2-Methyl-2,3-Dibrombutan

Einwaagen: 2,03430 g KJ entspr. 0,12253 Mol/l = a
0,31012 g Dibromid entspr. 0,01349 Mol/l = b
Faktor der Thiosulfatlösung: 0,9506
Temperatur: 50,00° ± 0,05°

t(Std)	ml	φ	log Q	$k_I \cdot 10^6$ [l·Mol^{-1}s^{-1}]	
1,0	1,21	0,043	0,013	99,48	Mittelwert der Intervallkonstanten (2-8):
2,0	2,10	0,074	0,023	76,63	
3,0	2,89	0,102	0,032	71,25	$k_m = (69,17 \pm 1,79) \cdot 10^{-6}$
4,0	3,64	0,128	0,041	70,40	[l·Mol^{-1}s^{-1}]
5,5	4,70	0,165	0,054	69,46	Graphisch ermittelter Wert:
7,0	5,70	0,201	0,068	69,46	
9,0	6,80	0,239	0,083	60,81	
10,5	7,65	0,269	0,096	66,19	$k_{gr.} = 68,21 \cdot 10^{-6}$ [l·Mol^{-1}s
23,5	12,70	0,447	0,188	55,19	

2,3-Dimethyl-2,3-Dibrombutan

Einwaagen: 4,16535 g KJ entspr. 0,25091 Mol/l = a
0,61075 g Dibromid entspr. 0,02503 Mol/l = b
Faktor der Thiosulfatlösung: 0,9804
Temperatur: 30,00° ± 0,05°

t(Std)	ml	φ	log Q	$k_I \cdot 10^6$ [l·Mol^{-1}s^{-1}]	
0,5	7,75	0,152	0,051	375,3	Mittelwert der Intervallkonstanten (2-6):
1,0	13,01	0,255	0,093	307,3	
1,5	17,14	0,336	0,132	280,6	$k_m = (279,4 \pm 11,8) \cdot 10^{-6}$
2,0	20,84	0,408	0,171	289,3	[l·Mol^{-1}s^{-1}]
3,0	26,78	0,524	0,249	283,7	Graphisch ermittelter Wert:
5,0	33,92	0,664	0,378	236,1	
7,0	37,60	0,736	0,471	170,1	
9,0	39,17	0,767	0,519	70,9	$k_{gr.} = 285,4 \cdot 10^{-6}$ [l·Mol^{-1}s

2,3-Dimethyl-2,3-Dibrombutan

Einwaagen: 2,1057 g KJ entspr. 0,1268 Mol/l = a
0,2864 g Dibromid entspr. 0,0117 Mol/l = b
Faktor der Thiosulfatlösung: 0,9099
Temperatur: 40,00° ± 0,05°

t(Std)	ml	φ	log Q	$k_I \cdot 10^6$ [l·Mol^{-1}s^{-1}]
0,50	9,45	0,366	0,152	1684,8
0,75	10,68	0,414	0,179	611,8
1,00	11,54	0,447	0,200	466,1
1,25	12,56	0,487	0,227	594,4
1,50	13,55	0,525	0,255	630,9
2,00	14,63	0,567	0,289	378,8
4,50	17,60	0,682	0,407	261,1
5,50	18,04	0,699	0,428	119,3
6,75	18,60	0,721	0,457	130,1

Mittelwert der Intervallkonstanten (2-6):

$k_m = (536,4 \pm 48,9) \cdot 10^{-6}$

Graphisch ermittelter Wert:

$k_{gr.} = 537,4 \cdot 10^{-6}$ [l·Mol^{-1}s^{-1}]

Dipolmomente

Die Messungen der Dielektrizitätskonstanten wurden mit dem Dipolmeter Type DM 01 der Wissensch.Techn.Werkstätten (WTW) Weilheim/Obb. bei 20,0° durchgeführt. Als Lösungsmittel diente Cyclohexan "für Spektroskopie" der Fa.E.Merck Darmstadt.
Die Brechungsindices wurden mit einem Abbee-Refraktometer gemessen. Die Dichten wurden, soweit benötigt, mit Hilfe eines geschlossenen graduierten Pyknometers von 2 ml Inhalt bestimmt

Die zunächst folgenden Werte wurden nach dem Verfahren von Guggenheim und Smith[32,33] (s.S. 14) berechnet.
In den Tabellen bedeuten

w_2 den Gewichtsbruch der gelösten Substanz

$$a_\varepsilon = \frac{\partial \varepsilon_{12}}{\partial w_2} \quad ; \quad \text{und} \quad a_n = \frac{\partial n_{12}}{\partial w_2}$$

a_ε und a_n wurden graphisch ermittelt.

m_1 und m_2 sind die eingewogenen Mengen von Lösungsmittel und gelöstem Stoff.

2_a3_a-Dibrom-trans-Dekalin

Molekulargewicht: $M_2 = 295,97$
Dichte des Lösungsmittels: $d_1 = 0,77839$

m_1 g	m_2 g	w_2	ε_{12}	$\varepsilon_{12} - \varepsilon_1$	n_{12}	n_{12}^2	$n_{12}^2 - n_1^2$
Cyclohexan	-	0	2,0194	0	1,4261	2,0338	0
7,76358	0,11450	0,01453	2,0224	0,0030	1,4271	2,0366	0,0028
7,31325	0,19010	0,02517	2,0255	0,0161	1,4279	2,0389	0,0051
7,38034	0,52456	0,06636	2,0563	0,0369	1,4307	2,0469	0,0131
6,90615	0,32094	0,04441	2,0414	0,0220	1,4293	2,0429	0,0091
7,42403	0,39792	0,05087	2,0427	0,0233	1,4297	2,0440	0,0102
6,91037	0,62451	0,08288	2,0808	0,0614	1,4318	2,0501	0,0163
7,21149	0,76932	0,09640	2,0818	0,0624	1,4328	2,0529	0,0191

$a_\varepsilon = 0,556$; $a_n = 0,198$; $a_\varepsilon - a_n = 0,358$

$\mu^2 = 1,216 \cdot 10^{-36}$; $\mu = 1,10$ D

9,10-Dibrom-trans-Dekalin

Molekulargewicht: M_2 = 295,97
Dichte des Lösungsmittels: d_1 = 0,77839

m_1 [g]	m_2 [g]	w_2	ε_{12}	$\varepsilon_{12}-\varepsilon_1$	n_{12}	n_{12}^2	$n_{12}^2-n_1^2$
Cyclohexan	0	0	2,0247	0	1,4262	2,0325	0
62,40049	0,51496	0,01564	2,0288	0,0041	1,4271	2,0366	0,0031
63,42970	0,75186	0,02199	2,0306	0,0059	1,4278	2,0386	0,0051
60,65964	0,75258	0,02396	2,0309	0,0062	1,4279	2,0389	0,0054
60,59661	1,04583	0,03302	2,0334	0,0087	1,4286	2,0409	0,0074
59,59854	1,37781	0,03362	2,0334	0,0087	1,4292	2,0426	0,0091
59,82761	2,53617	0,05987	2,0400	0,0153	1,4313	2,0483	0,0148
59,11432	8,51015	0,10963	2,0532	0,0285	1,4349	2,0589	0,0254

a_ε = 0,260 ; a_n = 0,258 ; $a_\varepsilon - a_n$ = 0,002
$\mu^2 = 0{,}0068 \cdot 10^{-36}$; μ = 0,08 D

1-Methyl-1,2-Dibromcyclohexan

Molekulargewicht: M_2 = 256,007
Dichte des Lösungsmittels: d_1 = 0,77839

m_1 [g]	m_2 [g]	w_2	ε_{12}	$\varepsilon_{12}-\varepsilon_1$	n_{12}	n_{12}^2	$n_{12}^2-n_1^2$
Cyclohexan	-	0	2,2985	0	1,4268	2,0358	0
7,89287	0,05335	0,00671	2,3128	0,0113	1,4273	2,0372	0,0012
8,01519	0,12733	0,01564	2,3169	0,0154	1,4280	2,0392	0,0032
7,87107	0,23927	0,02950	2,3296	0,0281	1,4283	2,0400	0,0040
7,77949	0,54648	0,06564	2,3819	0,0804	1,4307	2,0469	0,0109
7,53439	1,01880	0,11911	2,4177	0,1162	1,4342	2,0569	0,0209

a_ε = 0,960 ; a_n = 0,173 ; $a_\varepsilon - a_n$ = 0,787
$\mu^2 = 2{,}02 \cdot 10^{-36}$; μ = 1,42 D

1,2-Dimethyl-1,2-Dibromcyclohexan

Molekulargewicht: M_2 = 270,024
Dichte des Lösungsmittels: d_1 = 0,77839

m_1 [g]	m_2 [g]	w_2	ε_{12}	$\varepsilon_{12}-\varepsilon_1$	n_{12}	n_{12}^2	n_{12}^2-
Cyclohexan	-	0	2,3022	0	1,4267	2,0355	0
8,02878	0,04477	0,00555	2,3037	0,0015	1,4271	2,0366	0,00
7,85426	0,12430	0,01558	2,3074	0,0054	1,4278	2,0386	0,00
8,12703	0,22191	0,02658	2,3085	0,0063	1,4285	2,0406	0,00
8,04941	0,40356	0,04774	2,3187	0,0165	1,4296	2,0438	0,00
7,85030	0,69880	0,08174	2,3303	0,0281	1,4312	2,0483	0,01

a_ε = 0,342 ; a_n = 0,189 ; $a_\varepsilon - a_n$ = 0,153

$\mu^2 = 0{,}414 \cdot 10^{-36}$; μ = 0,64 D

2-Methyl-2,3-Dibrombutan

Molekulargewicht: M_2 = 229,960
Dichte des Lösungsmittels: d_1 = 0,77770

m_1 [g]	m_2 [g]	w_2	ε_{12}	$\varepsilon_{12}-\varepsilon_1$	n_{12}	n_{12}^2	n_{12}^2-n
Cyclohexan	-	0	2,0200	0	1,4260	2,0334	0
27,40324	1,71225	0,05881	2,0620	0,0420	1,4284	2,0403	0,006
27,84444	2,36364	0,07825	2,0747	0,0547	1,4291	2,0423	0,008
27,95205	3,23509	0,10373	2,0923	0,0723	1,4302	2,0455	0,01
29,51642	4,73563	0,13826	2,1169	0,0969	1,4316	2,0495	0,01
26,13103	6,01046	0,18700	2,1544	0,1344	1,4336	2,0552	0,02
30,47244	9,28291	0,23350	2,1937	0,1737	1,4359	2,0618	0,02

a_ε = 0,714 ; a_n = 0,118 ; $a_\varepsilon - a_n$ = 0,596

$\mu^2 = 1{,}57 \cdot 10^{-36}$; μ = 1,25 D

2,3-Dimethyl-2,3-Dibrombutan

Molekulargewicht: M_2 = 243,968
Dichte des Lösungsmittels: d_1 = 0,77770

m_1 [g]	m_2 [g]	w_2	ε_{12}	$\varepsilon_{12}-\varepsilon_1$	n_{12}	n_{12}^2	$n_{12}^2-n_1^2$
Cyclohexan		0,0000	2,0220	0,0000	1,4260	2,0334	0,0000
24,50828	0,44785	0,01795	2,0311	0,0091	1,4268	2,0358	0,0024
35,64341	1,40466	0,03791	2,0404	0,0184	1,4276	2,0380	0,0046
34,10880	2,28074	0,06268	2,0521	0,0301	1,4288	2,0412	0,0078
31,83757	3,45730	0,09795	2,0691	0,0471	1,4301	2,0452	0,0118
34,84483	5,80507	0,14281	2,0929	0,0709	1,4322	2,0512	0,0178

a_ε = 0,487 ; a_n = 0,123 ; $a_\varepsilon - a_n$ = 0,364

$\mu^2 = 1{,}019 \cdot 10^{-36}$; μ = 1,01 D

Zur Berechnung von Dipolmomenten

Nach dem von Halverstadt und Kumler[35] vorgeschlagenen Auswertungsverfahren von DK- und Dichtemessungen wird nur die Molpolarisation berechnet, und zwar unter der Voraussetzung, daß zwar die DK $_{12}$ sowie die Dichte d_{12} der Lösung eine lineare Funktion des Molenbruchs f_{12} ist (im Debye-Gebiet), nicht aber die Molpolarisation P_2 des gelösten Stoffes. (Der Fehler, der gemacht wird bei linearer Extrapolation der P_2- f_2- Kurven, ist naturgemäß umso größer, je größer das Dipolmoment des gelösten Stoffes ist).
In diesem Verfahren steckt jedoch keine Annahme für die Atompolarisation. Wird also aus der nach Halverstadt-Kumler berechneten Molpolarisation durch Subtraktion der Molrefraktion die Orientierungspolarisation berechnet, dann ist die Atompolarisation unberücksichtigt geblieben. Dies trifft z.B. für die von van der Linden berechneten Dipolmomente zu. Bei großen Dipolmomenten ist der Fehler, der dabei gemacht wird, klein, er wird jedoch umso größer, je kleiner das Dipolmoment ist, und

bei unpolaren Verbindungen müßte der erhaltene Wert gleich der Atompolarisation sein, da

$$P = P_E + P_A + P_O$$

also für $P_O = 0$

$$P_A = P - P_E$$

Berechnung von Dipolmomenten mit Hilfe der nach Halverstadt-Kumler ermittelten Molpolarisation

Die Auswertung der DK- und Dichtemessungen erfolgte nach der Gleichung:

$$\lim_{f_2 \to 0} P_2 = \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} (M_2 v_1 + M_1 \beta) + \frac{3 \varepsilon v_1}{(\varepsilon_1 + 2)^2} \cdot M_1$$

Index 1 = Lösungsmittel
Index 2 = gelöste Substanz
$v_1 = \frac{1}{d_1}$ = spez. Volumen des Lösungsmittels

$$\alpha_{f_2 \to 0} = \frac{d\varepsilon_{12}}{df_2} \qquad \beta_{f_2 \to 0} = \frac{dv_{12}}{df_2}$$

Die Molrefraktion wurde für jede Lösung unter der Annahme, daß sich die Partialwerte für Lösungsmittel und gelösten Stoff additiv verhalten, berechnet. Dafür ergibt sich folgende Gleichun

$$\frac{n_{12}^2 - 1}{n_{12}^2 + 2} \cdot \frac{M_1 f_1 + M_2 f_2}{d_{12}} = \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \cdot \frac{M_1}{d_1} \cdot f_1 + MR_{D2} \cdot f_2$$

Zur Berechnung des Dipolmoments wurde der aus den Einzelwerten erhaltene Mittelwert verwendet.

Für das Dipolmoment ergibt sich dann die Beziehung:

$$\mu = 0{,}0128 \cdot \sqrt{T (P_{20} - MR_D)} \quad [\text{Debye}]$$

9,10-Dibrom-trans-Dekalin

(Molpolarisation nach Halverstadt-Kumler)

f_1	f_2	d_{12}	v_{12}	ε_{12}	n^2_{12}
1,00000	0	0,77839	1,28470	2,0255	2,0335
0,99550	0,00450	0,78490	1,27405	2,0288	2,0366
0,99365	0,00635	0,78750	1,26984	2,0306	2,0386
0,99307	0,00693	0,78840	1,26839	2,0309	2,0389
0,99037	0,00963	0,79303	1,26099	2,0334	2,0409
0,99020	0,00980	0,79260	1,26167	2,0334	2,0426
0,98221	0,01779	0,80410	1,24363	2,0400	2,0483
0,96618	0,03382	0,82653	1,20988	2,0532	2,0589

α = 0,815 ; β = - 2,25 ; P_{20} = 64,95

$MR_{D\ exp.}$ = 60,95 ; $P_{20} - MR_D$ = 4,00

μ = 0,44 D

2,3-Dibrom-2-Methylbutan

(Molpolarisation nach Halverstadt-Kumler)

f_1	f_2	d_{12}	v_{12}	ε_{12}	n^2_{12}
1,00000	0	0,77770	1,28580	2,0242	2,0334
0,97763	0,02237	0,80370	1,24425	2,0620	2,0403
0,96986	0,03014	0,81291	1,23015	2,0747	2,0423
0,95936	0,04064	0,82360	1,21418	2,0923	2,0455
0,94455	0,05545	0,84010	1,19033	2,1169	2,0495
0,92235	0,07765	0,86415	1,15721	2,1544	2,0552
0,89969	0,10031	0,88910	1,12473	2,1937	2,0618

α = 1,673 ; β = - 1,500 ; P_{20} = 76,13

$MR_{D\ exp.}$ = 42,86 ; ($MR_{D\ theor.}$ = 40,82); $P_{20} - MR_D$ = 33,27

μ = 1,27 D ($\mu_{mit\ MR_{D\ theor.}}$ = 1,30 D)

A B S C H N I T T II

Desaminierung von 9-Amino- $\Delta^{4,10}$-Oktalin

Einleitung

Nachdem von Hückel und Wörffel[84] durch Dehydratisierung des trans-9,10-Dioxydekalins das trans-konjugierte heteroanulare $\Delta^{1,9-5,10}$-Hexahydronaphthalin dargestellt werden konnte, war es von Interesse, das zugehörige cis-konjugierte $\Delta^{1,9-4,10}$-Hexalin mit beiden Doppelbindungen im gleichen Ring zu erhalten.

Wie die Wörffelsche Arbeit[85] zeigt und wie bei einer Nacharbeitung der Vorschrift bestätigt werden konnte, entsteht bei der sauren Dehydratisierung des trans-9,10-Dioxydekalins nahezu ausschließlich das trans-konjugierte Dien neben etwa 10 % $\Delta^{1,2-9,10}$-Hexalin und etwas Tetralin, das in wechselnden Mengen auftritt, wahrscheinlich in Abhängigkeit von Säurekonzentration, Temperatur und Reaktionszeit.

Um zum $\Delta^{1,9-4,10}$-Hexalin zu gelangen, mußten also andere Wege beschritten werden. Wie aus der Arbeit von W. Kraus[22,23] hervorgeht, scheint jedoch das gesuchte Hexalin energetisch benachteiligt zu sein gegenüber dem $\Delta^{1,2-9,10}$-Hexalin, das bei der Pyrolyse der stereoisomeren Dekalin-1,4-Dioldiacetate stets als Hauptprodukt gebildet wird, was nur durch eine besonders ausgeprägte Stabilität gerade dieses Diens zu erklären ist, denn es kann dabei nur durch Umlagerung entstehen.

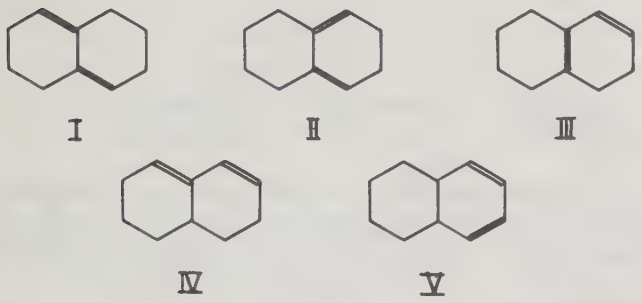
Nachdem so das gewünschte Hexalin nicht zu erhalten war, sollte in der vorliegenden Arbeit untersucht werden, ob die Möglichkeit bestand, es durch Desaminierung des 9-Amino- $\Delta^{4,10}$-Oktalins mit salpetriger Säure zu bekommen.

Diese Desaminierung wurde schon von Hückel und Blohm[86,87] beschrieben. Die dabei gebildeten Kohlenwasserstoffe wurden damals jedoch nicht analysiert, es wurde vielmehr lediglich fest-

---

84) W.Hückel u. U.Wörffel, Chem.Ber. 89, 2098 (1956)
85) U.Wörffel, Dissertation, Tübingen 1956
86) W.Hückel u. M.Blohm, Liebigs Ann.Chem. 502, 128 (1933)
87) M.Blohm, Dissertation, Greifswald 1932

gestellt, daß unter andern Reaktionsprodukten auch ein ungesättigter Alkohol entstanden war, der bei Oxydation mit Chromsäure in ein Keton überging, das mit Hilfe seines Oxims als $\Delta^{9,10}$-Oktalon-(1) identifiziert werden konnte.



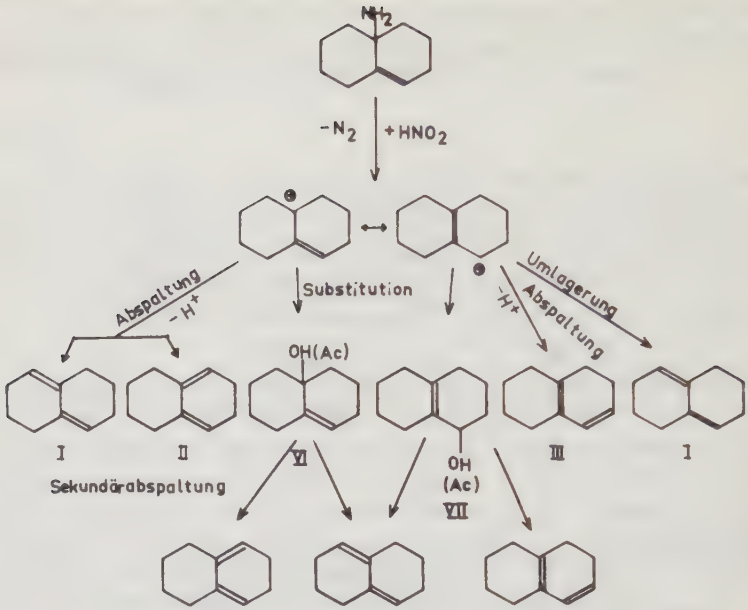
Schema 1) Übersicht über die möglichen konjugierten Hexaline (bei V ist cis- und trans-Verknüpfung an C_9 und C_{10} möglich)

Reaktionsprodukte bei der Desaminierung

Die Desaminierung des ungesättigten Amins läuft, wie solche Reaktionen ganz allgemein, über ein Carbeniumion, dementsprechend ist auch eine Vielzahl von Reaktionsprodukten zu erwarten[88,89]. Diese wird hier noch vergrößert durch die Doppelbindung in Allylstellung, die Anlaß zu Umlagerungen geben kann. So ergibt sich für die Reaktionsmöglichkeiten in wäßrig-essigsaurer Lösung folgendes Bild (s.Schema 2):

---

88) W.Hückel u, K.D.Thomas, Liebigs Ann.Chem. 645, 177 (1961)
89) Klaus-Dietrich Thomas, Dissertation Tübingen 1961 und dort zitierte Literatur



Schema 2) Stabilisierungsmöglichkeiten des bei der Desaminierung entstehenden mesomeren Allylcarbeniumions

Mit dem Auftreten dieser Verbindung ist also bei der hier beschriebenen Desaminierung zu rechnen.

Anmerkung: Die im folgenden beschriebenen Verbindungen werden der Übersichtlichkeit wegen mit den in Schema 1 und 2 verwendeten römischen Zahlen beziffert.

Zusammenfassung

Die Desaminierung des 9-Amino-$\Delta^{4,10}$-Oktalins mit salpetriger Säure in verdünnt essigsaurer Lösung wurde bei verschiedenen Temperaturen untersucht.

Dabei tritt zu etwa 80 % Substitution ein. Die Substitutionsprodukte bestehen zu etwa 20 % aus $\Delta^{4,10}$-Oktalol-(9) (VI), zu 20 % aus $\Delta^{9,10}$-Oktalol-(1) (VII) und zu 45 % aus dessen Acetat, was durch Hydrierung bewiesen werden konnte. Die restlichen 15 % konnten nicht identifiziert werden.
Das $\Delta^{4,10}$-Oktalol wurde kristallin erhalten (Schmp. 84–86°).

Außerdem entstanden in 20 % der Gesamtreaktion Hexaline, die ihrerseits zu 75 % die cis-konjugierten $\Delta^{1,2-9,10}$- (III) und $\Delta^{1,9-4,10}$-Hexaline (II) und zu 25 % das trans-konjugierte $\Delta^{1,9-5,10}$-Isomere (I) enthielten.

Die Alkohole und Acetate erwiesen sich als äußerst leicht zersetzlich; sie wurden beim Erwärmen sowie auf allen verwendeten Gaschromatographiesäulen dehydratisiert und bildeten dabei bevorzugt das trans-konjugierte $\Delta^{1,9-5,10}$-Hexalin. Außerdem lassen sie sich nur sehr schlecht katalytisch hydrieren.

Die Bildungsweise des $\Delta^{1,9-5,10}$-Hexalins (I) durch saure Dehydratisierung des 9,10-Dioxy-trans-Dekalins nach Hückel und Wörffel konnte bestätigt werden, außerdem wurde dabei die Bildung des cis-konjugierten $\Delta^{1,2-9,10}$-Hexalins (III) zu etwa 10 % beobachtet.

Der Versuch, durch Bromwasserstoffabspaltung aus 9,10-Dibrom-trans-Dekalin das $\Delta^{1,9-4,10}$-Hexalin (II) und aus 1-Brom-$\Delta^{9,10}$-Oktalin, das durch Bromierung von $\Delta^{9,10}$-Oktalin mit N-Brom-Succinimid zugänglich ist, das $\Delta^{1,2-9,10}$-Hexalin (III) zu erhalten, führte stets zum $\Delta^{1,9-5,10}$-Hexalin (I) als Hauptprodukt, wodurch dessen außerordentliche Stabilität gegenüber den andern Isomeren deutlich wird.

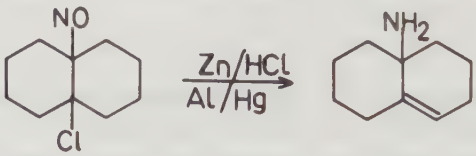
Weiterhin wurde versucht, das Acetat des $\Delta^{4,10}$-Oktalols-(1)

durch Diels-Alder-Synthese aus 1-Vinylcyclohexen-(1) und Vinylacetat zu erhalten. Die Synthese verlief mit nur 20 % Ausbeute und lieferte außerdem das isomere Acetat des $\Delta^{4,10}$-Oktalols-(2). Pyrolyse der Acetate ergab ein Gemisch verschiedener Hexaline und Oktaline sowie Tetralin, Naphthalin und Dekalin.

Zur Darstellung des 9-Amino- $\Delta^{4,10}$-Oktalins

Das 9-Amino- $\Delta^{4,10}$-Oktalin ist nach Hückel und Blohm[86,87] aus dem 9-Nitroso-10-Chlordekalin durch Reduktion mit Zink und Salzsäure bzw. amalgamiertem Aluminium zugänglich. Das Nitrosochlorid wiederum läßt sich aus dem bei der Wasserabspaltung aus Dekalolen mit sauren Mitteln als Hauptprodukt gebildeten $\Delta^{9,10}$-Oktalin durch Anlagerung von Nitrosylchlorid erhalten (Näheres darüber s. Teil 1, S. 13 u. 52).

Die Reduktion des Nitrosochlorids verläuft nach folgendem Schema:



Schema 3) Bildung des 9-Amino- $\Delta^{4,10}$-Oktalins aus 9-Nitroso-10-Chlordekalin

Danach wird also in einem Arbeitsgang die Nitroso- zur Aminogruppe reduziert und Chlorwasserstoff abgespalten unter Ausbildung der Doppelbindung.

Die Reduktion mit amalgamiertem Aluminium erwies sich für den verfolgten Zweck als ungeeignet wegen der langen Reaktionsdauer (10-14 Tage) und der geringen Ausbeute.

Auch die Methode mit Zink und Salzsäure erwies sich als schwer durchschaubar, und das Ergebnis ließ sich nicht ohne weiteres reproduzieren. Der Erfolg des Verfahrens hängt einmal wesentlich von der Qualität des verwendeten Zinkpulvers ab. Zinkpulver "rein" der Fa. Merck, Darmstadt, das zu etwa 86-93 % aus met. Zink besteht, daneben noch 1-3 % Blei enthält+) und, wie eine eigene qualitative Analyse ergab, mit Eisen, Arsen und Schwefel verunreinigt ist, liefert überwiegend $\Delta^{9,10}$-Oktalin unter Abspaltung des Nitrosylchlorids. Die Reaktion in dieser Richtung gibt sich durch das Entweichen von nitrosen Gasen zu erkennen.

Zum gleichen Ergebnis gelangten auch Dauben und Mitarbeiter[90] die keine Angaben über das verwendete Zinkpulver machen.

Mit Zinkpulver "p.a.Merck", das zu 94-95 % aus met. Zink besteht, sulfid-, aber nicht arsenfrei ist und in seiner Korngröße etwa dem Zinkpulver "rein" entspricht+), kann zu etwa 50 % das ungesättigte Amin erhalten werden. Daneben entsteht stets zu etwa 20 % $\Delta^{9,10}$-Oktalin. Aber auch hier sind die Ausbeuten wechselnd und können mit zu verschiedenen Zeiten gelieferten Zinkpulvern nicht reproduziert werden.
Weiterhin hängt die Bildung des Amins stark ab von Temperatur, Durchmischung und dem Verhältnis Zink/Salzsäure.
Zu hohe Temperatur bewirkt bevorzugt Oktalinbildung, ebenfalls schlechte Durchmischung der Lösung mit Zink. In dieselbe Richtung wirkt sich eine zu geringe Salzsäurekonzentration aus. Ist zuviel Salzsäure vorhanden, dann entstehen zusätzlich gesättigte Amine.

Ebenfalls zum ungesättigten Amin führt die Reduktion mit Eisenpulver (Carbonyleisenpulver von Riedel de Haen); auch hier werden maximal 50 % Amin erhalten, wobei sich die Ausbeute etwas erhöhen läßt, wenn das Eisenpulver vor der Verwendung durch Erhitzen im Wasserstoffstrom oberflächlich nachreduziert

---

+) Private Mitteilung der Fa.E.Merck AG, Darmstadt

90) W.G.Dauben, E.C.Martin u. G.J.Fonken, J.org.Chem. 23, 1205 (1958)

wurde. Im übrigen treten auch hier die gleichen Schwierigkeiten auf.

Man hat also bei der Durchführung der Reduktion darauf zu achten, daß stets ein gewisser Salzsäureüberschuß vorhanden ist, daß die Lösung stets gut mit dem Metallpulver durchmischt wird und daß die Temperatur nicht zu stark ansteigt (Wasserbad). Außerdem empfiehlt es sich, stets Zinkpulver aus ein und derselben Lieferung zu verwenden. (Näheres im experimentellen Teil).

Auf der Suche nach einem besseren Reduktionsverfahren wurde zunächst mit Eisessig an Stelle von Salzsäure gearbeitet. Dabei entstanden jedoch größere Mengen an gesättigten Aminen. Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid bei tiefen Temperaturen lieferte 9-Hydroxylamino-$\Delta^{4,10}$-Oktalin, jedoch war die Ausbeute so gering, daß sich eine Weiterreduktion zum Amin nicht lohnte. Reduktion mit Natriumborhydrid ergab ein kristallines Produkt, das jedoch nicht weiter untersucht wurde.
Das zur weiteren Umsetzung verwendete Amin wurde deshalb ausschließlich durch Reduktion mit Zink bzw. Eisen und Salzsäure hergestellt.

Umsetzung des Amins bei 50°

Wird das Amin bei 50° (Thermostat) umgesetzt, dann entstehen überwiegend Alkohole bzw. Acetate. Der Gehalt an Kohlenwasserstoffen beträgt etwa 20-25 % (abgeschätzt aus der bei der Säulenchromatographie über Kieselgel zurückgewonnenen Alkohol/Acetat-Menge), wovon nach der Dienzahl 3/4 cis-konjugiert sind

Eine gaschromatographische Analyse des erhaltenen Gemischs gelang nicht, da sich Alkohole und Acetate auf allen verwendeten Säulen, selbst bei 120° auf einer unpolaren Kapillarsäule, zersetzten, so daß im Fraktogramm stets ausschließlich Kohlenwasserstoffe erschienen.
Daß das Umsetzungsprodukt Alkohole und Ester enthielt, geht aus dem IR-Spektrum hervor, in dem die O-H-Valenzschwingung

bei 3 600 cm^{-1} mit großer Intensität auftritt. Außerdem läßt sich deutlich die Anwesenheit von Estern erkennen durch die für alle Dekalylacetate charakteristische Kombination der C=O-Valenzschwingung bei 1 730 - 1 740 cm^{-1} und der C-O-C-Frequenz bei 1 245 - 1 250 cm^{-1}. (Dies gilt unter der wohl berechtigten Voraussetzung, daß diese Banden durch eine Doppelbindung in Allylstellung nicht beeinflußt werden). (s.Abb.8a)

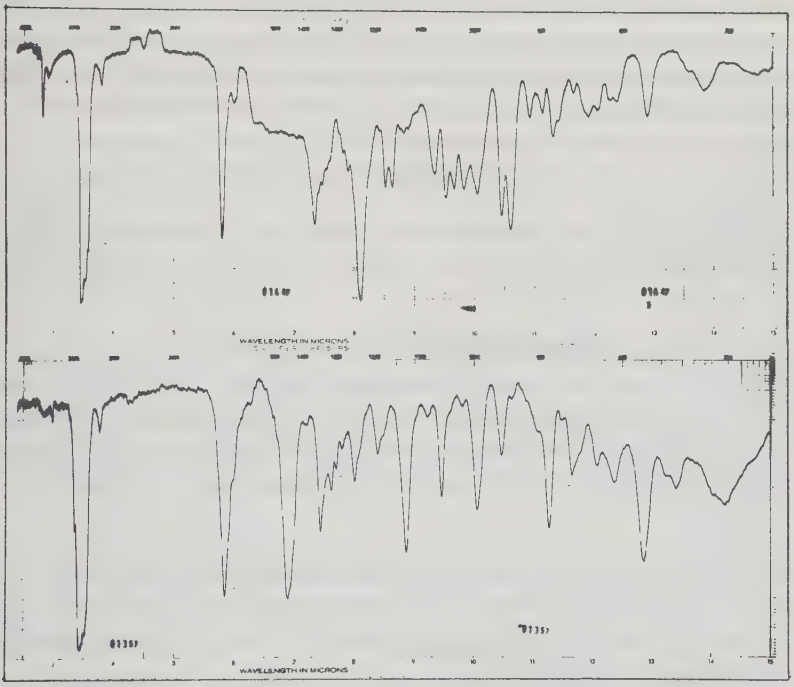


Abb. 8 a) IR-Spektrum des bei 50° erhaltenen Desaminierungsprodukts
b) IR-Spektrum des $\Delta^{1,9-5,10}$-Hexalins (nach Wörffel)

Die Zuordnung dieser Banden stieß zunächst auf gewisse Schwierigkeiten, da sich eine fast gleiche Kombination auch im Spektrum des $\Delta^{1,9-5,10}$-Hexalins (I) findet (s.Abb.8b), mit

dessen Anwesenheit im Reaktionsprodukt ebenfalls zu rechnen war. Beim genauen Vergleich der Spektren zeigte sich jedoch, daß beim Hexalin die höherliegende Bande nicht bei 1 740, sondern etwas tiefer, nämlich bei 1 720 - 1 715 cm^{-1} erscheint. Außerdem zeigt ein Vergleich der relativen Intensitäten der beiden Banden einen charakteristischen Unterschied. Während bei allen Acetaten die Bande bei 1 250 cm^{-1} die größere Intensität aufweist, ist das Bild beim Hexalin umgekehrt. hier ist die Bande bei 1 720 cm^{-1} stärker. Gewisse Intensitätsverschiebungen treten auf, je nachdem, ob die reine Substanz oder eine Lösung in Schwefelkohlenstoff bzw. Tetrachlorkohlenstoff gemessen wird, aber auch hier erscheinen beim Hexalin beide Banden höchstens mit gleicher Intensität, die Bande bei 1 250 wird nie stärker als die bei 1 720 cm^{-1}.

Es findet bei der Desaminierung also auch Substitution durch die vorhandenen Acetationen statt, und zwar in erheblichem Umfang.

Durch Vergleich der Intensitäten der O-H-Valenzbande bei etwa 3 600 cm^{-1} und der C=O-Valenzbande bei etwa 1 730 cm^{-1} wurde mit Hilfe von verschiedenen Gemischen von trans-cis- α-Dekalol (Schmp. 62°) und seines Acetats das Verhältnis von Alkoholen zu Acetaten im gesamten Desaminierungsprodukt zu etwa 45 : 55 bestimmt.

Daß auch das Acetat im Gaschromatogramm nicht erscheint, bedeutet, daß auch dieses sehr thermolabil ist und leicht pyrolytisch zersetzt wird, im Gegensatz zu den nichtkonjugierten ungesättigten Acetaten.

Zum gleichen Ergebnis gelangt man, wenn die Desaminierung bei 90° durchgeführt wird.

Die Umsetzung auf dem siedenden Wasserbad und anschließendes kurzes Kochen mit Alkali, wie von Hückel und Blohm[86,87] beschrieben, liefert, der Literaturangabe entsprechend, ein Produkt, das überwiegend aus Alkoholen, teilweise aber auch nicht

verseiftem Acetat besteht und außerdem Kohlenwasserstoffe enthält. Wird bei der Aufarbeitung im Wasserstrahlvakuum über eine 20 cm lange Vigreux-Kolonne destilliert, dann werden die Alkohole praktisch vollständig dehydratisiert, und das Destillat enthält nur noch die dabei entstandenen Hexaline. Bei Destillation im Hochvakuum, und ohne Kolonne geht dagegen das gesamte Reaktionsgemisch unzersetzt über. Aus UV-Spektrum (s.Abb.10) und Dienzahl läßt sich der Hexalinanteil auf etwa 34 % schätzen, wovon wiederum 20 % trans- und 14 % cis-konjugiert sind. Das übrige Produkt besteht nach dem IR-Spektrum (s.Abb.9) zu 70 % aus Alkoholen und zu 30 % aus Acetaten (s.oben).

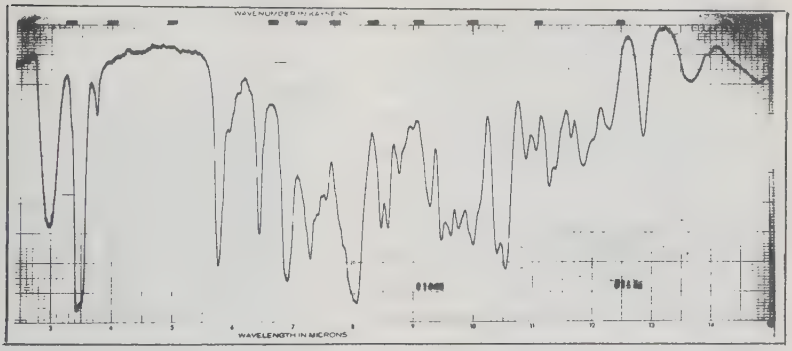


Abb. 9) IR-Spektrum des nach Hückel und Blohm erhaltenen Desaminierungsprodukts

Der Kohlenwasserstoffanteil ist also hier höher als bei den andern Ansätzen, außerdem überwiegt im Gegensatz zu diesen das trans-konjugierte Hexalin, was wohl auf sekundäre Wasserabspaltung beim Kochen mit Alkali zurückzuführen ist und damit in Einklang steht mit der Beobachtung, daß bei sekundärer Wasserabspaltung bevorzugt trans-konjugiertes Hexalin entsteht.

Es kann also zusammenfassend festgestellt werden, daß bei der

Desaminierung des 9-Amino-$\Delta^{4,10}$-Oktalins mit salpetriger Säure in verdünnter Essigsäure zu 75-80 % Substitution erfolgt, wobei sowohl das Wasser, als auch die Acetationen als Substituenten erscheinen. Die restlichen 20-25 % reagieren unter Abspaltung eines Protons, wobei Hexaline gebildet werden. Bei den so im Verlauf der Reaktion entstandenen Hexalinen überwiegen die Isomeren mit cis-konjugierten Doppelbindungen, also $\Delta^{1,9-4,10}$ (II) und $\Delta^{1,2-9,10}$ (V). Wird aus dem entstandenen Alkohol/Acetatgemisch nachträglich pyrolytisch Wasser bzw. Essigsäure abgespalten, dann entsteht zu 75 % das trans-konjugierte $\Delta^{1,9-5,10}$-Hexalin (I).

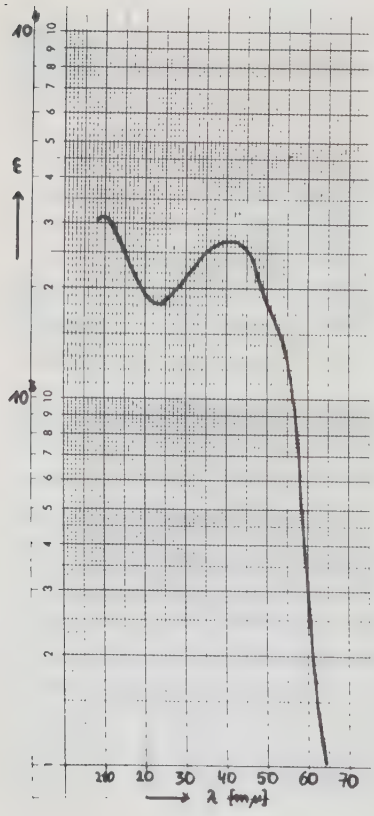


Abb.10) UV-Spektrum des nach Hückel u. Blohm erhaltenen Desaminierungsprodukts

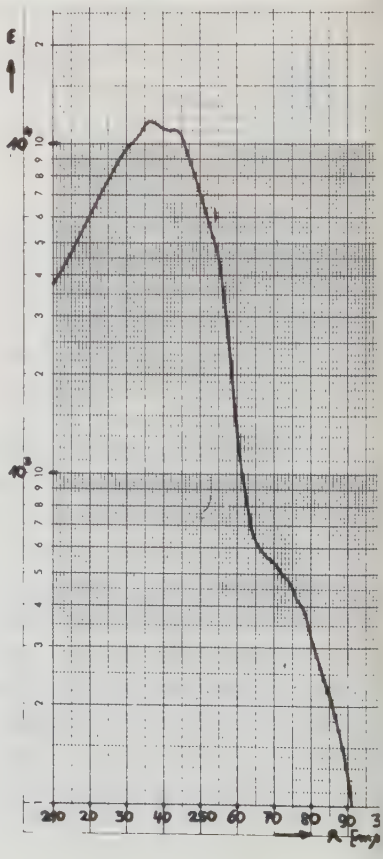


Abb.11) UV-Spektrum des $\Delta^{1,9-5,10}$-Hexalins (nach Wönffel)

Sekundär aus den Desaminierungsprodukten gebildete Hexaline

Die durch sekundäre Abspaltung beim Passieren der Gaschromatographiesäule entstandenen Hexaline erscheinen bei allen Ansätzen übereinstimmend als zwei Peaks im Mengenverhältnis 25 : 75. Die genaue Analyse auf einer Kapillarsäule (50 m Polypropenglykol) ergab, daß Peak 1 sich aus zwei Komponenten im Verhältnis 15 : 10 zusammensetzt (in der Reihenfolge ihres Auftretens im Fraktogramm).
Die präparative gaschromatographische Trennung einer größeren Menge dieser drei Hexaline gelang auf den zur Verfügung stehenden Säulen nicht, es konnte nur die Gesamthexalinfraktion abgetrennt werden. Die Dienzahl ergab 25 % cis-konjugiertes Hexalin, was der Summe der beiden ersten Peaks im Kapillarfraktogramm entspricht.

Auf einer analytischen 6 m Carbowax-Säule (Perkin-Elmer 116) wurde das Hexalin 2 (75 %) fast völlig rein erhalten. Das IR-Spektrum der in Schwefelkohlenstoff aufgefangenen Fraktion (s.Abb.12) stimmt im wesentlichen mit dem des als Vergleich hergestellten $\Delta^{1,9-5,10}$-Hexalin (I) überein (s.Abb.8b). Somit könnte ihm auch dessen Konfiguration zugeordnet werden.

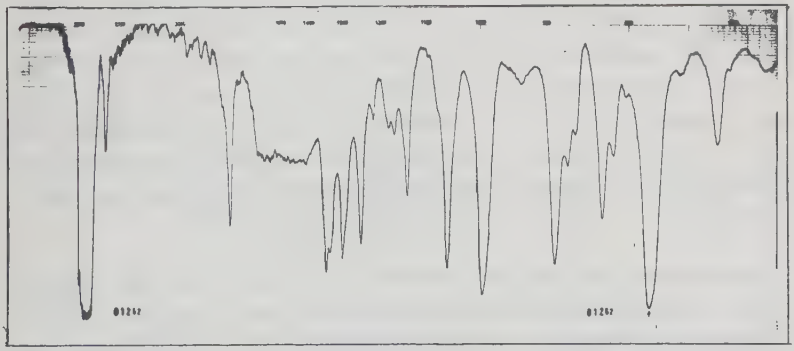


Abb. 12) IR-Spektrum von Hexalin (2) ($\Delta^{1,9-5,10}$-Hexalin) in CS_2

Zweifel an dieser Zuordnung ruft allerdings das UV-Spektrum hervor, das nach Abdunsten des Schwefelkohlenstoffs in n-Hexan aufgenommen wurde (s.Abb.13). Hier tritt das Absorptionsmaximum nicht bei 236 m , wie bei der Vergleichssubstanz, sondern bei 242 m auf mit einem Extinktionskoeffizienten von 13510. Bei 236 m erscheint lediglich eine Schulter. Das Spektrum der Vergleichssubstanz (s.Abb. 11) zeigt den genau entgegengesetzten Verlauf, nach dem Maximum bei 236 m zeigt sich noch eine Schulter bei 242 m .(S.Abb.1

Ein analoges Beispiel findet sich bei S.Dev[91], der ein Hexalin beschreibt, dessen UV-Maximum ebenfalls bei 242 m liegt und dem er nach seiner Bildungsweise und auf Grund des UV-Maximums die Struktur des $\Delta^{1,9\text{-}5,10}$-Hexalins (I) zuordnet.

Möglicherweise ist das so erhaltene Hexalin nicht einheitlich, sondern enthält noch ein zweites, gaschromatographisch nicht abtrennbares Isomeres. Nach der Lage des UV-Maximums kommt als zweite Komponente nur ein ebenfalls trans-konjugiertes Dien in Frage, und als solches ist nur noch das $\Delta^{1,2\text{-}8,9}$-Hexalin (IV) möglich.

Die Anwesenheit dieses Hexalins kann also auf Grund von IR- und UV-Spektren nicht von vornherein ausgeschlossen werden. Für die Gegenwart eines zweiten Hexalins mit anders substituierten Doppelbindungen spricht im IR-Spektrum vor allem die stärker strukturierte C-H-Valenzbande im Bereich um 3 000 cm^{-1} sowie eine im $\Delta^{1,9\text{-}5,10}$-Hexalin (I) nicht vorhandene Bande bei 714 cm^{-1}, die eventuell der C-H-wagging-Schwingung einer 1,2-disubstituierten cis-Doppelbindung zugeordnet werden könnte[41].

Andererseits ist dazu zu bemerken, daß das nach der Wörffelschen Vorschrift hergestellte Hexalin nach der kapillargaschromatographischen Analyse mindestens 10 % eines zweiten Hexalins enthält, das mit der gleichen Retentionszeit erscheint wie das $\Delta^{1,2\text{-}9,10}$-Hexalin (III), dem also wohl auch dessen Struktur zukommen dürfte.

---

1) S.Dev, J.Ind.chem.Soc. 34, 121 (1957)

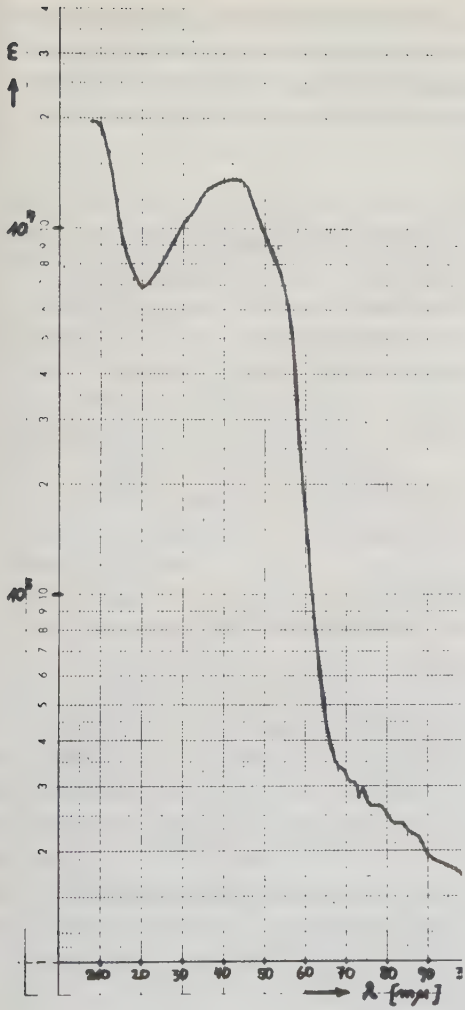


Abb. 13) UV-Spektrum der Gaschromatographiefraktion 2 des Desaminierungsprodukts (Hexalin I)

Die Bildung dieses Kohlenwasserstoffs ist nicht verwunderlich, denn unter den Versuchsbedingungen (saure Abspaltung) ist zu erwarten, daß die thermodynamisch stabilsten Produkte gebildet werden. Die besondere Stabilität des $\Delta^{1,2-9,10}$-Hexalins (III) gegenüber den andern cis-konjugierten Isomeren geht aus den von W. Kraus[22,23] durchgeführten Abspaltungsreaktionen deutlich hervor.

Peak 1 konnte auf der 6 m K-Säule ebenfalls praktisch rein erhalten werden, allerdings nur in geringer Menge, so daß eine sichere Identifizierung durch das IR-Spektrum nicht möglich ist (s.Abb.14).

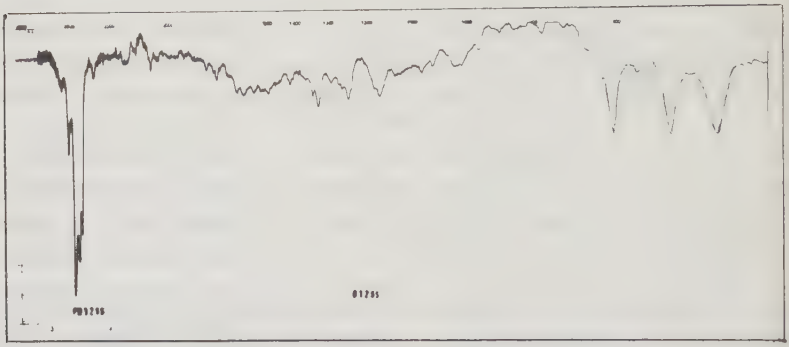


Abb. 14) IR-Spektrum von Peak 1
Hexalin III (?) + Hexalin II (?)

Die Hauptbanden des $\Delta^{1,2-9,10}$-Hexalins (III) sind vorhanden, daneben treten noch andere Banden auf, die in diesem Hexalin nicht erscheinen und offenbar von dem zweiten Hexalin herrühren. Wie schon erwähnt, handelt es sich nach dem Kapillarfraktogramm um zwei Substanzen, von denen die erste die gleiche Retentionszeit hat wie das $\Delta^{1,2-9,10}$-Hexalin+) (III), so daß mit Sicherheit angenommen werden kann, daß es sich dabei um dieses handelt. Der zweiten Komponente, die sicher auch cis-konjugiert ist, was aus der Dienzahl hervorgeht, müßte dann die Konfiguration des ebenfalls zu erwartenden $\Delta^{1,9-4,10}$-Hexalins (II) zugeschrieben werden.

+) Als Vergleichssubstanz wurde ein von Herrn Dipl.Chem.Dr. W.Kraus überlassenes Hexalingemisch verwendet, das als Hauptkomponente das $\Delta^{1,2-9,10}$-Hexalin und daneben noch das $\Delta^{1,9-4,10}$- sowie das trans-konjugierte $\Delta^{1,9-5,10}$-Hexalin enthielt.

Nachdem sich eine gaschromatographische Analyse des Desaminierungsproduktes als unmöglich erwiesen hatte, wurde versucht, das Gemisch auf der Dünnschichtplatte aufzutrennen. Als Adsorptionsmittel wurde Kieselgel nach Stahl verwendet, identifiziert wurden die Flecke mit Vanillin/Schwefelsäure.

Die Kohlenwasserstoffe zeigten stets wesentlich größere Rf-Werte als die Alkohole und Ester und erschienen immer als zwei deutlich getrennte Flecke nahe der Lösungsmittelfront. Das Alkohol/Acetatgemisch konnte nur mit Petroläther (Sdp.35°)/ Aceton (95 : 5) in zwei knapp getrennte Flecke aufgespalten werden, deren Rf-Werte etwa dem des cis-9-Dekalols entsprechen. Über das Mengenverhältnis der beiden Komponenten läßt sich daraus nichts entnehmen. Auch auf Aluminiumoxyd wurde keine bessere Trennung erzielt.
Eine Übertragung des Verfahrens auf die mit Kieselgel gefüllte Säule gelang nicht. Lediglich die Kohlenwasserstoffraktion konnte abgetrennt werden, das Alkohol/Acetatgemisch passierte die Säule ohne Trennung. Daraus ergab sich der Kohlenwasserstoffanteil zu etwa 20 %.
Da so eine direkte Trennung der Reaktionsprodukte mit den angewandten Mitteln nicht möglich erschien, wurde versucht, dies auf indirektem Wege, nämlich über die gesättigten Verbindungen, zu erreichen. Deshalb wurde das Gemisch der Hydrierung unterworfen, denn es war anzunehmen, daß der gesättigte Alkohol weniger leicht Wasser abspalten würde als der ungesättigte.
Die Hydrierung gestaltete sich, wie dies auch schon von S.Dev[91] festgestellt wurde, äußerst schwierig. Mit Palladium auf Calciumcarbonat als Katalysator wird nur sehr langsam Wasserstoff aufgenommen. Platinoxyd in Eisessig führt zwar rasch zu einer vollständigen Hydrierung, es wird jedoch gleichzeitig dehydratisiert, so daß im Endeffekt Dekalin entsteht. Verwendet man Platinoxyd in Methanol bzw. Äthanol, dann verläuft die Wasserstoffaufnahme ähnlich langsam wie bei Palladium auf Calciumcarbonat. Durch längere Einwirkung von Wasserstoff in Gegenwart von $Pd/CaCO_3$ sowie PtO_2 in Methanol konnte jedoch wenigstens eine teilweise Hydrierung erreicht werden.

Das Hydrierungsprodukt wurde dann gaschromatographiert. Dies gelang auch hier nur über unpolare Säulen, denn es zeigte sich, daß auf polaren Säulen, wie Carbowax oder Hyprose, auch der gesättigte tertiäre Alkohol Wasser abspaltet. Er erscheint dann als Gemisch von $\Delta^{1,9}$- und $\Delta^{9,10}$-Oktalin im Gaschromatogramm. Zur Trennung wurde deshalb eine Siliconsäule von 2 m Länge verwendet.
Auf dieser Säule werden die nichthydrierten Alkohole dehydratisiert und erscheinen als Hexalingemisch, während die gesättigten Alkohole mit etwa der doppelten bis vierfachen Retentionszeit leicht davon abzutrennen sind. Die 1. Alkoholfraktion wurde in Schwefelkohlenstoff aufgefangen. Das davon aufgenommene IR-Spektrum erwies sich als identisch mit dem des cis-9-Dekalols (eine Vergleichssubstanz stand zur Verfügung)[92]. Damit dürfte die Anwesenheit des $\Delta^{4,10}$-Oktalols-(9) (VI) im Verkochungsprodukt gesichert sein. Die zweite Gruppe von Peaks konnte nur mit Hilfe einer Kapillarsäule identifiziert werden (s.S.112).
Aus dem Hochvakuumdestillat des Desaminierungsproduktes konnte eine geringe Menge eines Alkohols kristallin erhalten werden. Dieser erwies sich bei Prüfung mit Tetranitromethan als ungesättigt. Auf der Gaschromatographiesäule zersetzte er sich und lieferte das gleiche Hexalingemisch, das auch aus dem Gesamtdestillat erhalten worden war. Die Hydrierung bot dieselben Schwierigkeiten wie das Gemisch, so daß er nicht vollständig in die gesättigte Verbindung überführt werden konnte. Im Gaschromatogramm des Hydrierungsprodukts erschien nach den üblichen Zersetzungsprodukten ein Peak mit der Retentionszeit des cis-9-Dekalols. Die verfügbare Menge reichte hier allerdings nicht aus, um ein IR-Spektrum aufzunehmen. Aus der Gleichheit der Retentionszeiten dürfte es in diesem Fall jedoch erlaubt sein, auch die Gleichheit der Substanzen abzuleiten, d.h. es ist bei der Hydrierung das cis-9-Dekalol entstanden. Das bedeutet, daß dem kristallinen Alkohol mit Schmelzpunkt 84–86° die Struktur des $\Delta^{4,10}$-Oktalols-9 (VI) zugeordnet werden muß.
Ein Alkohol der gleichen Struktur wird auch von S.Dev[91] be-

---

92) D.Maucher, Dissertation Tübingen 1960

schrieben, und zwar als flüssige Substanz. Allerdings beruht seine Zuordnung lediglich auf UV- und IR-spektroskopischen Daten sowie auf der Tatsache, daß der Alkohol bei der sauren Dehydratisierung das $\Delta^{1,9\text{-}5,10}$-Hexalin (I) ergeben soll. Die von S.Dev angegebenen IR-Banden sind nun zwar alle auch in dem bei der Desaminierung entstandenen Gesamtprodukt enthalten, das Spektrum des kristallinen Alkohols zeigt dagegen weniger Banden (s.Abb.15).

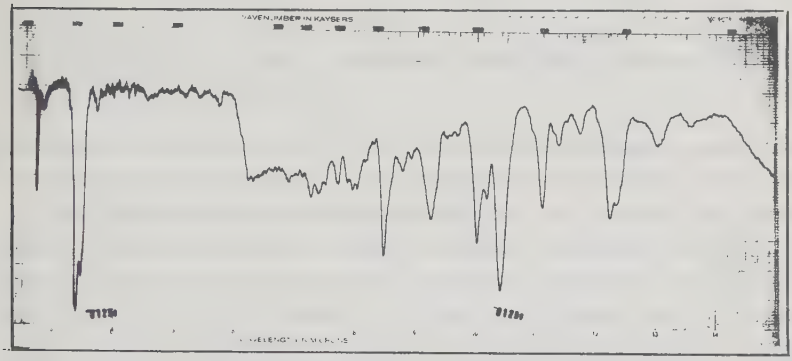


Abb. 15) IR-Spektrum des krist. Alkohols ($\Delta^{4,10}$-Oktalol-(9)) in CS_2

Auffallend ist die scharfe O-H-Valenzbande, die bei S.Dev als breit beschrieben wird, was er mit intermolekularer Assoziation erklärt. Auch das cis- und trans-9-Dekalol zeigen solche scharfen O-H-Banden, und es ist nicht einzusehen, daß gerade bei einem tertiären Alkohol, wie er bei der angenommenen Struktur vorliegt, besonders starke Assoziationen auftreten sollten.

Außerdem dürfte es sehr gewagt sein, aus dem Produkt einer sauren Wasserabspaltung auf die Struktur des Ausgangsalkohols zu schließen, da hier stets mit Umlagerungen zu rechnen ist, insbesondere bei einem Allylalkohol, wie er hier vorliegt.

Man kann mit Sicherheit annehmen, daß bei der Dehydratisierung mit sauren Mitteln das stabilste Dien entstehen wird, und dies ist hier das $\Delta^{1,9\text{-}5,10}$-Hexalin (I), was schon aus seiner nahezu ausschließlichen Bildung bei der sauren Dehydratisierung des 9,10-Dioxy-trans-Dekalins hervorgeht.

S.Dev[91] hatte wahrscheinlich ein ähnliches Gemisch in Händen, wie es bei der Desaminierung entsteht, mit dem Unterschied, daß bei ihm die Acetate fehlen. Dies läßt sich auch aus der Übereinstimmung der IR-Spektren ableiten, denn die bei S.Dev angegebenen Banden treten in dem bei der Desaminierung erhaltenen Gemisch alle auf, und die Spektren dürften sich im wesentlichen vor allem durch die im Desaminierungsprodukt zusätzlich erscheinenden Esterbanden unterscheiden.

Auch die sekundären Abspaltungsprodukte entsprechen sich, wie aus der Gleichheit der UV-Maxima hervorgeht. Dies ist ein weiterer Hinweis auf die außerordentliche Stabilität des $\Delta^{1,9\text{-}5,10}$-Hexalins (I), das unter den Hexalinen die gleiche Stellung einzunehmen scheint, wie bei den Oktalinen das Isomere mit der Doppelbindung in 9,10-Stellung.

Das $\Delta^{9,10}$-Oktalol-(1) (VII), das im Desaminierungsprodukt schon von Hückel und Blohm[86,87] über das bei der Oxydation daraus entstehende $\Delta^{9,10}$-Oktalon-(1) nachgewiesen wurde, müßte nach der Hydrierung als Gemisch der vier stereoisomeren α-Dekalole erscheinen. Im Gaschromatogramm des Hydrierungsprodukts tritt auch neben dem tert. Dekalol eine weitere Gruppe von Peaks auf mit einer Retentionszeit, die der der α-Dekalole bzw. Acetate entspricht. Mengenmäßig macht diese zweite Gruppe etwa 70 % des gesamten hydrierten Anteils aus gegenüber 30 % der tert. Alkohole.

Die genaue Analyse des Hydrierungsprodukts auf einer 50 m Kapillarsäule mit Polypropenglykol als stationärer Phase und mit Hilfe von Vergleichssubstanzen ergab, daß neben dem cis-9-Dekalol offenbar auch etwa 6 % trans-9-Dekalol (bezogen auf das cis Isomere) entstanden ist.

Die Gruppe der α-substituierten Produkte konnte identifiziert werden als Alkohol/Acetatgemisch, wobei die nach ihrer Retentionszeit als Acetat des cis-trans- α-Dekalols (Schmp. 55°) angesprochene Komponente mit 65 % (bezogen auf die α-Gruppe) den Hauptanteil ausmachte; die übrigen 35 % verteilten sich auf die andern α-Dekalole, von denen das cis-cis-Isomere (Schmp. 93°) mit 21 % überwóg.

So ergibt sich also folgendes Gesamtbild:

Bei der Desaminierung tritt zu 75-80 % Substitution ein. Diese erfolgt wiederum zu 30 % am ursprünglich die Aminogruppe tragenden C_9, zu 70 % unter Allylverschiebung am C_1. Die Substitution durch Acetationen macht dabei etwa 45 % der Gesamtsubstitution aus und erfolgt so gut wie ausschließlich am C_1, während sich der Angriff des Wassers mit etwa 20 % am C_9 und 20 % am C_1 gleichmäßig auf die beiden Enden des Allylsystems verteilt. Die restlichen 14 % konnten nicht identifiziert werden, sie setzen sich aus drei Peaks zusammen, von denen zwei mit etwa 7 % im Bereich der tert. Dekalole und einer mit ebenfalls 7 % bei den α-Dekalolen erscheinen. Das daraus resultierende Verhältnis Alkohol : Acetat von 43 : 57 stimmt gut mit dem aus dem IR-Spektrum errechneten (45 : 55) (s.S.102) überein.

Anmerkung zu den sekundär gebildeten Hexalinen

Sieht man zunächst von Umlagerungen ab, dann sind aus $\Delta^{4,10}$-Oktalol-(9) (VI) durch Wasserabspaltung zwei Kohlenwasserstoffe zu erwarten, nämlich das cis-konjugierte $\Delta^{1,9\text{-}4,10}$-Hexalin (II) und das trans-konjugierte $\Delta^{1,9\text{-}5,10}$-Hexalin (I); von diesen beiden sollte das letztere auf Grund seiner größeren Stabilität überwiegen. Aus dem $\Delta^{9,10}$-Oktalol-(1) (VII) ist dagegen nur ein Dien, nämlich das cis-konjugierte $\Delta^{1,2\text{-}9,10}$-Hexalin (III) zu erwarten, das auch bei der Pyrolyse der isomeren Dekalin-1,4-Diol-Diacetate stets als Hauptprodukt entsteht (s.Schema 2).

Das Bild der im Gaschromatogramm erscheinenden Hexaline ent-

spricht nun wenigstens qualitativ tatsächlich dieser Annahme. Die Menge des entstandenen $\Delta^{9,10-1,2}$-Hexalins (III) ist allerdings zu gering im Vergleich mit der des gebildeten $\Delta^{9,10}$-Oktalols-(1) bzw. dessen Acetat. Diese Diskrepanz deutet jedoch lediglich darauf hin, daß die Abspaltung aus diesen Verbindungen großenteils unter Umlagerung verläuft. Die in 9,10-Stellung liegende Doppelbindung wird nach 5,10 verschoben, und die neu eintretende Doppelbindung bildet sich zwischen C_1 und C_9 aus, so daß also auch hier das trans-konjugierte $\Delta^{1,9-5,10}$-Hexalin (I) entsteht.

Andererseits ist auch denkbar, daß das $\Delta^{4,10}$-Oktalol-(9) unter Umlagerung zum $\Delta^{1,2-9,10}$-Hexalin (III) abspaltet; aus dem erhaltenen Hexalingemisch dürfen also auf keinen Fall Rückschlüsse auf die vorher vorhandenen Alkohole bzw. Acetate gezogen werden.

Diskussion der Versuchsergebnisse

Der Verlauf der Desaminierung primärer aliphatischer und alicyclischer Amine mit salpetriger Säure über ein Carbeniumion kann auf Grund des vorliegenden Untersuchungsmaterials als gesichert gelten[89]. Die Lebensdauer dieses Carbeniumions wird von dem Grad seiner Stabilisierung abhängen und dementsprechend bei dem hier vorliegenden 9-Amino- $\Delta^{4,10}$-Oktalin besonders groß sein, denn einmal sitzt es am tert. Kohlenstoff[93], und zusätzlich ist es durch die Konjugation mit der Doppelbindung stabilisiert[6]. Außerdem ergibt sich aus der räumlichen Lage der Aminogruppe, daß das bei der Ablösung des Stickstoffs zurückbleibende vakante p-Orbital[93] genau in der Ebene der p-Orbitale der Doppelbindung liegt, also mit diesen maximal überlappen kann. Man erhält also folgendes mesomeres Carbeniumion:

I ⟷ II

93) A.Streitwieser jr., Chem.Rev. 56, 511 (1956)

Nach den Ergebnissen von Semenow, Shih und Young[94,95] müßte hierbei die Grenzstruktur I bevorzugt sein, was mit der Annahme der größeren Stabilität eines tert. Carbeniumions übereinstimmt.

Beim nucleophilen Angriff auf dieses mesomere Carbeniumion konkurrieren nun unter den gegebenen experimentellen Bedingungen Wassermoleküle und Acetationen miteinander. Das Wassermolekül wird wegen seiner geringeren räumlichen Ausdehnung sowohl am C_1 als auch am C_9 in etwa gleichem Ausmaß angreifen können, während der Angriff des größeren Acetations am C_9 erschwert sein dürfte. Dagegen ist die elektrostatische Anziehung zwischen Carbeniumion und Acetation um einiges größer als die zwischen Carbeniumion und Wasser (Ion-Ion-Anziehung gegenüber Ion-Dipol-Anziehung). Deshalb wird am C_1 die Substitution durch Acetationen die durch Wasser übertreffen, während am C_9 hauptsächlich dieses als Substituent eintritt. Dies steht mit den experimentellen Befunden in Einklang und deckt sich auch mit den von Young und Mitarbeitern[94,95] berichteten Ergebnissen, wonach bei der Desaminierung von 2-Methyl-2-Aminobuten-(3) und 2-Methyl-4-Aminobuten-(2) bei Substitution durch Wasser in beiden Fällen weitaus überwiegend und in praktisch gleicher Menge (86 bzw. 84 %) der tert. Alkohol gebildet wird, während bei Substitution durch Acetationen das Verhältnis prim. : tert. Acetat zugunsten des primären verschoben ist.

Die zweite Möglichkeit der endgültigen Stabilisierung des Carbeniumions, die Abspaltung eines Protons, erfolgt offenbar zunächst unter überwiegender Bildung der weniger stabilen cis-konjugierten Hexaline II und III, während die sekundäre pyrolytische Abspaltung aus den Alkoholen und Acetaten unter teilweiser Doppelbindungsverschiebung praktisch ausschließlich zum stabilsten Dien, dem trans-konjugierten $\Delta^{1,9-5,10}$-Hexalin (I) führt.

---

94) D.Semenow, Chin-Hua Shih u. W.G.Young, J.Amer.chem.Soc. 80, 5472 (1958)

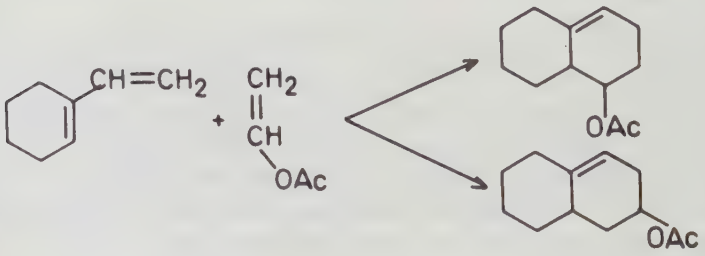
95) R.H.de Wolfe u. W.G.Young, Chem.Rev. 56, 753 (1956)

Versuche zur Darstellung der zu erwartenden Hexaline nach anderen Methoden

Um die bei der Desaminierung entstehenden Verbindungen identifizieren zu können, wäre es wünschenswert, die möglichen oder erwarteten Stoffe auf andere, eindeutige Weise zu synthetisieren, was dann einen unmittelbaren Vergleich ermöglichte.

$\Delta^{1,9\text{-}4,10}$-Hexalin (II)

Das $\Delta^{1,9\text{-}4,10}$-Hexalin sollte zugänglich sein über das $\Delta^{1,9}$-Oktalol-(4), und zwar müßte es entstehen bei der Pyrolyse des Acetats oder besser des Methylcarbonats des in Bezug auf Ring 2 trans-Isomeren. Das zweite dabei zu erwartende Dien wäre das nichtkonjugierte $\Delta^{1,9\text{-}3,4}$-Hexalin. Es wurde deshalb versucht, den Alkohol zu synthetisieren.
Als einfachster Weg bot sich die Diels-Alder-Addition von 1-Vinylcyclohexen-(1) an Vinylacetat an. Eine solche Addition mit Vinylacetat als Philodien wird von Alder und Rickert[96] beschrieben, wobei als Dienkomponente Cyclopentadien verwendet wurde. 1-Vinyl-cyclohexen-(1) als Dienkomponente wurde von Nasarow und Mitarbeitern[97] mit Acrylsäuremethylester umgesetzt, wobei nur die beiden epimeren $\Delta^{1,9}$-Oktalin-carbonsäureester-(4) entstanden.



Schema 5) Diels-Alder-Reaktion von 1-Vinyl-cyclohexen-(1) mit Vinylacetat

96) K.Alder u. F.Rickert, Liebigs Ann.Chem. 543, 15 (1939)
97) I.N.Nasarow, W.F.Kutscherow u. G.M.Ssegal, Chem.Zentralbl. 1957, 5259

In Analogie zu diesem Ergebnis sollte erwartet werden, daß auch die Addition von Vinylacetat, dessen Doppelbindung in der gleichen Richtung wie beim Acrylester, wenn auch schwächer, polarisiert ist, an Vinylcyclohexen zu den beiden epimeren $\Delta^{1,9}$-Oktalyl-4-Acetaten führen sollte. Dieser Schluß erwies sich jedoch als falsch, vielmehr entstanden auch die entsprechenden Acetate des $\Delta^{1,9}$-Oktalols-(3). Eine Trennung der isomeren Acetate durch Destillation sollte zwar möglich sein, jedoch waren die Ausbeuten bei der Diels-Alder-Synthese so gering, daß die erhaltene Substanzmenge für eine Destillation nicht ausreichte.
Neben den Oktalylacetaten entstanden zwei andere Verbindungen, die auf der Gaschromatographiesäule mit etwa der 4-5-fachen Retentionszeit erschienen. Es handelt sich dabei wahrscheinlich um Polymerisationsprodukte des Vinylcyclohexens, denn ihre Bildung kann weitgehend unterdrückt werden durch Überschuß an Vinylacetat.
Die Ausbeute konnte weder durch Variation von Temperatur und Reaktionszeit, noch durch Überschuß jeweils einer Komponente wesentlich verbessert werden. Auch die Verwendung von Aluminiumchlorid, Bortrifluorid oder Aluminiumisopropylat als Katalysatoren führte nicht zum Erfolg, sondern vermehrte nur die Polymerisationsprodukte.
Aus diesen Gründen wurde dieser Weg nicht weiter verfolgt.
Das erhaltene Acetatgemisch konnte durch Hydrierung mit Platindioxyd-Eisessig in ein Gemisch der isomeren α- und ß-Dekalylacetate überführt und als solches auf Grund seines IR-Spektrums identifiziert werden.
Eine Pyrolyse des Acetatgemischs bei 450° führte zu einem Kohlenwasserstoffgemisch, das neben Hexalinen und Oktalinen auch noch Tetralin und Dekalin enthielt.
Bemerkenswert ist, daß auch hier, wie aus dem UV-Maximum bei 236 m hervorgeht, trans-konjugiertes Dien entstanden ist.

$\Delta^{1,2-9,10}$-Hexalin (III)

Eine Möglichkeit, zum $\Delta^{1,2-9,10}$-Hexalin zu gelangen, besteht in der Abspaltung von Bromwasserstoff aus 1-Brom- $\Delta^{9,10}$-Okta-

lin, das seinerseits nach Horner und Winkelmann[98] durch Umsetzung von $\Delta^{9,10}$-Oktalin mit N-Bromsuccinimid erhalten wird. Verläuft die Bromwasserstoffabspaltung ohne Umlagerung, dann kann nur das gesuchte Hexalin entstehen.
Bei einer Umsetzung von $\Delta^{9,10}$-Oktalin mit N-Bromsuccinimid in Tetrachlorkohlenstoff wurde das Reaktionsprodukt nach Absaugen des Lösungsmittels unmittelbar im Vakuum destilliert. Dabei setzte schon Bromwasserstoffabspaltung ein. Das erhaltene Destillat bestand nach der gaschromatographischen Analyse zu 82 % aus $\Delta^{9,10}$-Oktalin sowie aus zwei Hexalinen im Verhältnis 2 : 15, wovon sich der Hauptbestandteil auf Grund seines IR-Spektrums als trans-konjugiertes $\Delta^{1,9\text{-}5,10}$-Hexalin (I) erwies, während das in geringerer Menge entstandene nach Retentionszeit und Spektrum das erwartete $\Delta^{1,2\text{-}9,10}$-Isomere (III) sein muß.
Bei einem weiteren Ansatz, bei dem das Bromierungsprodukt anschließend ohne weitere Reinigung in der von Horner für thermolabile Bromide angegebenen Weise mit Kaliumacetat umgesetzt wurde, ergab sich etwa dasselbe Bild. Zu 50 % wurde ein Gemisch von $\Delta^{1,9}$- und $\Delta^{9,10}$-Oktalin erhalten, in der Hexalinfraktion überwog wieder das trans-konjugierte.

Trans-1,2,3,4,9,10-Hexahydro-Naphthalin (V)

Beim $\Delta^{1,2\text{-}3,4}$-Hexalin sind zwei Isomere möglich, je nachdem man sich das Dien vom cis- oder trans-Dekalin abgeleitet denkt. Das trans-Isomere müßte gebildet werden bei der zweimaligen Bromwasserstoffabspaltung aus einem trans-$\Delta^{2,3}$-Oktalindibromid. Die Abspaltung sollte am leichtesten aus dem Isomeren mit biaxial-ständigem Brom vonstatten gehen.
Die Behandlung des Dibromids vom Schmp. 85° mit Chinolin ergab nur wenig Kohlenwasserstoff, der nach der gaschromatographischen Analyse zu über 90 % aus trans-^{2,3}-Oktalin (75 %) und $\Delta^{9,10}$-Oktalin (15 %) bestand. Außerdem war zu etwa 7 % ein Hexalin entstanden, das nach seinem UV-Maximum bei 266 m

98) L.Horner u. E.H.Winkelmann, Angew.Chem. 71, 349 (1959)

als cis-konjugiert angesprochen werden muß und bei dem es sich demnach um das gesuchte trans-1,2,3,4,9,10-Hexahydro-Naphthalin handeln dürfte.

$\Delta^{1,9-5,10}$-Hexalin (I)

Das $\Delta^{1,9-5,10}$-Hexalin wurde nach der bei Hückel und Wörffel gegebenen Vorschrift über das trans-9,10-Dioxy-Dekalin hergestellt. Die gaschromatographische Analyse (Kapillarsäule) ergab, daß neben dem überwiegend entstandenen trans-konjugierten Hexalin außer etwas Tetralin auch noch ein zweites Hexalin zu etwa 10 % entstanden war. Durch Vergleich der Retentionszeiten konnte dieses als $\Delta^{1,2-9,10}$-Hexalin identifiziert werden.

Beschreibung der Versuche

Die Reduktion des 9-Nitroso-10-Chlor-Dekalins

1) Reduktion mit Aluminium in feuchtem Äther[86,87)]

20 g 9-Nitroso-10-Chlordekalin (Darstellung s.Abschn.I S.52) wurden in 100 ml wassergesättigtem Äther gelöst und mit 10 g amalgamiertem Aluminium versetzt. Es setzte sofort lebhafte Wasserstoffentwicklung ein, die nach etwa 10 Minuten abflaute und durch Zugabe von einigen Tropfen Wasser erneut in Gang gebracht wurde, weitere 10 Minuten anhielt, dann nachließ und auch nach weiterem Wasserzusatz nicht mehr stürmisch wurde, sondern gleichmäßig weiterlief und nach längerer Zeit langsam abflaute. Nach fünf Tagen war die Lösung entfärbt. Nach weiteren zehn Tagen wurde die Reduktion abgebrochen, obwohl eine Probe der Lösung nach Verdunsten des Lösungsmittels immer noch einen geringfügigen festen Rückstand hinterließ, was auf das Vorhandensein von 9-Hydroxylamino-10-Chlordekalin deutet, das als Zwischenprodukt bei der Reaktion gebildet wird.

Nun wurde vom gebildeten Aluminiumhydroxyd und übriggebliebenen Aluminium abfiltriert und die ätherische Lösung über Ätzkali getrocknet. Um noch am Aluminium und Hydroxyd anhaftendes Amin zu gewinnen, wurde der Rückstand stark alkalisch gemacht und mit Wasserdampf ausgeblasen. Das Destillat, auf dem sich das Amin als Öl abgeschieden hatte, wurde ausgeäthert, die Ätherphase mit der ursprünglichen ätherischen Lösung vereinigt und getrocknet. Aus dieser Lösung wurde das Amin durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas als Hydrochlorid gefällt.

Ausbeute (nach Umkristallisieren aus Methanol): 5,5 g, das entspricht 30 % d.Th.

Zur Identifizierung des Amins mit der in der Literatur angegebenen Verbindung wurde das Formiat sowie die Benzoylverbindung dargestellt.

Formiat:
Schmp. nach Umkristallisieren aus Essigester: 140 - 141°
Schmp. nach Hückel und Blohm: 138 - 141°

Benzoylverbindung:
Schmp. nach Umkristallisieren aus Aceton: 118 - 120°
Schmp. nach Hückel und Blohm: 119 - 120°

2) Reduktion mit Natrium-Borhydrid

Die Reduktion wurde nach einem Verfahren ausgeführt, das von W.G.Dauben und Mitarbeitern[99] für die Reduktion von Ketonen angegeben wurde.

2 g Natriumborhydrid wurden in 50 ml trockenen Pyridins gelöst und mit einer Lösung von 2 g Nitrosochlorid in 50 ml Pyridin versetzt. Dann wurde 6 Stunden auf 100° erhitzt. Die Lösung entfärbte sich nach kurzer Zeit, wurde nach etwa 1/2 Stunde orangerot und hellte sich im Laufe der Reaktion wieder bis zu einer schwachen Gelbfärbung auf. Nach 6 Stunden wurden 35 ml 2 normaler Natronlauge zugesetzt und noch weitere 2 Stunden erhitzt. Danach wurde die jetzt hellgelbe Lösung 24 Stunden lang in einem Kutscher-Steudel-Apparat mit Äther extrahiert. Der Extrakt wurde i.V. eingeengt, wobei eine gelbe, zähe Masse zurückblieb, die vereinzelte farblose Kristalle enthielt. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol wurde ungefähr 1 g einer nahezu farblosen, kristallinen Substanz erhalten, die einen Schmelzpunkt von 143-146° hatte. Amin konnte nicht isoliert werden. Die erhaltenen Kristalle wurden noch nicht näher untersucht.

3) Reduktionsversuche mit Zink oder Eisen und Salzsäure

a) Verwendung von Zinkpulver p.a. von Merck

5 g Nitrosochlorid wurden in einer heizbaren Schüttelente in 30 ml Äther gelöst. Die Lösung wurde mit 5 g Zink (Zinkstaub

---

99) W.G.Dauben, G.J.Fonken u. D.S.Noyce, J.Amer.chem.Soc. 78, 2579 (1956)

p.a. Merck) und 0,5 ml konz. Salzsäure versetzt und geschüttelt, wobei der Äther ständig im Sieden gehalten wurde. Die Schüttelente war über einen Polyäthylenschlauch mit einem Rückflußkühler verbunden. Im Lauf von 10 Stunden wurden weitere 10 g Zinkstaub und 2,5 ml konz. Salzsäure in kleinen Anteilen zugesetzt. Nach 2-3 Stunden war die Lösung entfärbt. Nach 10 Stunden wurde vom ausgeschiedenen Zinkchlorid und übrigen Zink abfiltriert, der Rückstand stark alkalisch gemacht und mit Wasserdampf ausgeblasen. Das Destillat wurde ausgeäthert, der Äther mit der zuerst abgetrennten ätherischen Lösung vereinigt und über festem Ätzkali getrocknet.

Das gebildete Amin wurde aus der ätherischen Lösung als Hydrochlorid gefällt. Nach Abfiltrieren wurde das Filtrat mit 2 n Natronlauge neutralisiert, die ätherische Schicht abgetrennt und nach Trocknen über Ätzkali im Vakuum vom Äther befreit. Der Rückstand wurde über eine kurze Kolonne, ebenfalls i.V., fraktioniert. Dabei ging nach einem geringfügigen Vorlauf bei 14 mm die Hauptmenge bei 78-79° über. Zurück blieb ein schmieriger brauner Rückstand, dem noch Amingeruch anhaftete und der wohl zur Hauptsache aus Polymerisationsprodukten bestand.

Die Hauptfraktion wurde durch Überführung in das Nitrosochlorid als 9,10-Oktalin identifiziert und erwies sich auch nach der gaschromatographischen Analyse als fast reines 9,10-Oktalin, das noch etwas Dekalin enthielt. Die Ausbeuten betrugen, bezogen auf das eingesetzte Nitrosochlorid:

1,4 g Aminhydrochlorid = 30 % (Durchschnittswerte verschiedener Ansätze)
1,7 g 9,10-Oktalin = 25 %
1,5 g Rückstand

Die Ausbeute an Amin konnte erhöht werden (max. 50 %), wenn im Kolben mit Rührer auf dem Wasserbad gearbeitet und die Salzsäurekonzentration während der Reduktion etwas höher gehalten wurde.

b) Reduktion mit Eisenpulver

Für dieses Verfahren wurde Carbonyleisenpulver von Riedel de

Haen verwendet, das vorher im Wasserstoffstrom bei etwa 400° oberflächlich nachreduziert worden war. Die Reduktion wurde, wie beim Zink beschrieben, ausgeführt: 5 g Nitrosochlorid in 30 ml Äther gelöst, mit 5 g Eisen und 0,5 ml konz. Salzsäure versetzt, dann unter Rückfluß geschüttelt und im Verlauf von 10 Stunden mit weiteren 5 g Eisen und 2,5 g konz. Salzsäure in kleinen Anteilen versetzt. Die Reduktion führte etwa zu dem gleichen Ergebnis wie bei Verwendung von Zink.

Ausbeute an Aminhydrochlorid: 1,5 g = 30 % d.Th.

Wurde das Eisenpulver ohne vorherige Nachreduktion verwendet, dann sank die Ausbeute auf 1,2 g Hydrochlorid, was etwa 25 % d.Th. entspricht.

c) Reduktion mit unreinem Zinkpulver

Das hierzu verwendete Metall (Zinkpulver "rein" von Merck) enthielt als Verunreinigungen Blei, Eisen, Arsen, Chlor (als Chlorid) und Schwefel (als Sulfid). Der Bleigehalt wurde von der Herstellerfirma zu 1-3 % angegeben. Die Feinheit des Pulvers war dieselbe wie die des vorher verwendeten p.a.-Zinks. Die Reduktion wurde wie oben beschrieben durchgeführt. 5 g Nitrosochlorid in 30 ml Äther gelöst, mit der entsprechenden Menge Zinkstaub und etwas Salzsäure versetzt und unter ständiger weiterer Zink- und Salzsäurezugabe 10 Stunden lang unter Rückfluß geschüttelt. Nach der üblichen Aufarbeitung fiel beim Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die ätherische Lösung nur ein ganz geringfügiger Niederschlag. Die Hauptmenge der Reaktionsprodukte bestand aus Kohlenwasserstoff, der sich wiederum als ziemlich reines 9,10-Oktalin erwies.

4) Reduktion von 9-Nitroso-10-Chlordekalin mit Zinkstaub und Eisessig

Zur Lösung von 10 g (0,066 Mol) 9-Nitroso-10-Chlordekalin in 60 ml Eisessig und 40 ml Äther (als Lösungsvermittler) wurden 10 g Zinkstaub (p.a. Merck) in dem Maße zugegeben, daß die

Temperatur stets zwischen 30 und 40° blieb. Nach 40 min war die Lösung entfärbt.
Nun wurde mit Wasser versetzt und anschließend mit 20prozentiger Natronlauge alkalisch gemacht, vom ausgefallenen Zinkhydroxyd abgesaugt und dieses mehrmals mit Äther gewaschen. Die ätherische Lösung wurde über KOH/Na_2SO_4 getrocknet und der Äther anschließend über eine kurze Kolonne abdestilliert. Der Rückstand wurde im Vakuum destilliert.
Ausbeute: 4 g entspr. 57 % d.Th. (ber. für das unges. Amin)
$Sdp._{11}$: 71,5-85°

Das Produkt war ungesättigt (Tetranitromethan), es wirkte nicht reduzierend gegenüber Fehlingscher Lösung und enthielt kein Halogen (Beilsteinprobe).
Das aus der ätherischen Lösung mit Ameisensäure ausfallende Formiat hatte einen Schmelzpunkt von 173-174° (unter Zers.), was etwa mit dem des 9-Amino-trans-Dekalins (172°)[86,87] übereinstimmt.
Die Acetylverbindung fing bei 138° an zu schmelzen, wobei ein Teil fest blieb, der auf Ton abgepreßt wurde und einen Schmelzpunkt von 180-184° hatte, was wiederum für die Anwesenheit des 9-Amino-trans-Dekalins spricht. Der zuerst schmelzende Anteil scheint von ebenfalls vorhandenem 9-Amino-$\Delta^{4,10}$-Oktalin herzurühren (Lit.: Acetylverb. Schmp. 138-141°)[86,87].
Das entstandene Reaktionsprodukt ist also nicht einheitlich, die Bildung von gesättigtem Amin macht das Verfahren zur Darstellung des 9-Amino-$\Delta^{4,10}$-Oktalins unbrauchbar.

5) Reduktion von 9-Nitroso-10-Chlor-dekalin mit Lithiumaluminiumhydrid bei tiefen Temperaturen

Zu einer mit Eis/Kochsalz gekühlten Suspension von 5 g $LiAlH_4$ (0,13 Mol) in 100 ml Äther wurde unter Rühren eine Lösung von 10 g 9-Nitroso-10-Chlor-dekalin (0,05 Mol) in 100 ml Äther so zugetropft, daß die Temperatur der Mischung zwischen -20 und -15° blieb.
Nachdem alles zugetropft war, wurde noch 1 Stunde weitergerührt, dann mit Eiswasser und Natronlauge zersetzt. Nach Ab-

trennen des Äthers wurde das ausgefallene Aluminiumhydroxyd mehrmals mit Äther gewaschen und die gesamte Ätherlösung über KOH getrocknet. Der Äther wurde dann über eine kurze Kolonne abdestilliert, wobei ein fester Rückstand blieb, der sich in Salzsäure löste und aus Äther umkristallisiert wurde. Ausbeute: ca. 5 g
Die Substanz schmolz nach mehrmaligem Umkristallisieren bei 138-140°. Eine qualitative Analyse ergab, daß sie Stickstoff, aber kein Chlor enthielt. Sie reduzierte Fehlingsche Lösung.

Bei der Reduktion ist 9-Hydroxylamino-$\Delta^{4,10}$-Oktalin entstanden.

Molgewichtsbestimmung:

Benzol:	22,50775 g	Molgewicht:	188
Subst.:	0,0871 g	theor.:	167
Δ t :	0,105°		

Analyse:

Einwaage: 4,213 mg gef.:	11,14 mg CO_2	= 72,16 % C	ber.	72,0
	3,77 mg H_2O	= 10,01 % H	ber.	10,24
Einwaage: 4,449 mg gef.:	0,337 ml N_2 21/757	= 8,76 % N	ber.	8,38

Benzoylverbindung, durch Umsetzung mit Benzoylchlorid in Pyridin. Schmp. nach Umkristallisieren aus Methanol: 47-49°. Lit.: 86,87) 48-50°. Die erhaltenen Werte stimmen alle auf das 9-Hydroxylamino-$\Delta^{4,10}$-Oktalin, das demnach bei der Reduktion entstanden sein muß.
Die Doppelbindung wurde mit Tetranitromethan nachgewiesen.

Umsetzung von 9-Amino-$\Delta^{4,10}$-Oktalin mit salpetriger Säure

1) Umsetzung bei 50°

6,5 g (0,045 Mol) Amin wurden in 65 ml 10prozentiger Essigsäure (ca. 0,1 Mol) mit 3,5 g (0,05 Mol) Natriumnitrit bei 50° (Thermostat) umgesetzt. Nachdem sich kein Stickstoff mehr

entwickelte, etwa nach 5 Stunden, wurde das Gemisch ausgeäthert, die Ätherlösung zunächst mit Natriumkarbonat, dann mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Äthers über eine 30 cm Vigreux-Kolonne wurde der Rückstand ohne Fraktionierung im Hochvakuum destilliert.

Ausbeute: 2,7 g einer gelblichen Flüssigkeit
Sdp.$_{0,01}$: 60-86°

IR-Spektrum: (s.Abb.8a)

O-H-Valenzbande bei 3 600 cm^{-1} sowie die für Acetate typische Kombination der C=O-Bande bei 1 740 cm^{-1} und der C-O-C-Bande bei 1 245 cm^{-1} sind vorhanden.

Gaschromatographie:

(Perkin-Elmer 116 6 m Polyäthylenglykol 4000; 160°, 2 at.He) Zersetzung. Es erscheinen 2 Peaks im Verhältnis 25 : 75 (s. Abb.16) (in der Reihenfolge ihres Auftretens im Fraktogramm). Peak 1 besteht, wie die Analyse auf einer Kapillarsäule zeigte (s.S.105), aus zwei Komponenten.

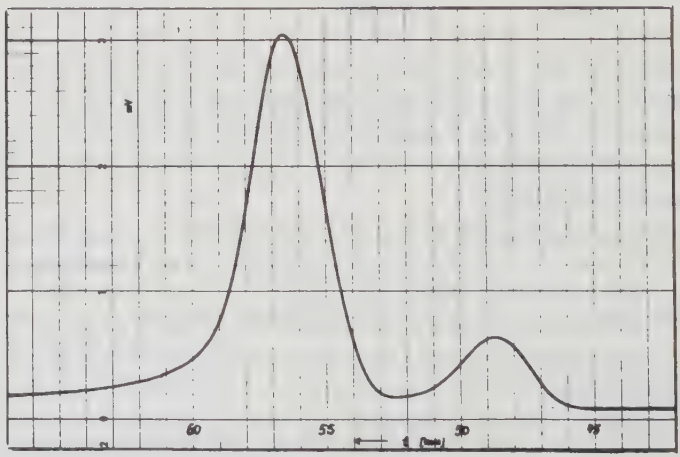


Abb. 16) Fraktogramm der sekundär gebildeten Hexaline

Dienzahl:

Einwaage : 115,30 mg
Verbrauch: 1,18 ml m/10 Maleinsäureanhydridlösung, das entspricht 15 % cis-konj. Dien, bezogen auf die Gesamtsubstanz.

Aus dem Destillat schieden sich nach einiger Zeit farblose Kristalle ab. Sie wurden abgetrennt (ca. 0,2 g) und zeigten nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Petroläther Sdp. 50/70° einen Schmp. von 84–86°.

2) Umsetzung bei 90°

5 g (0,033 Mol) Amin wurden in 50 ml 10prozentiger Essigsäure (0,08 Mol) mit 2,5 g (0,036 Mol) Natriumnitrit bei 90° 1 Stunde zur Reaktion gebracht. Dann wurde ohne weiteres Erwärmen aufgearbeitet. Die Hochvakuumdestillation ergab 3,5 g einer bei 0,01 mm zwischen 62 und 84° übergehenden gelblichen Flüssigkeit, aus der sich nach einiger Zeit vereinzelt Kristalle ausschieden.

IR-Spektrum: Praktisch identisch mit dem des bei 50° erhaltenen Produkts.

Gaschromatogramm: Die Substanz verhält sich genauso wie die bei 50° erhaltene.

Dienzahl:

Einwaage : 135,77 mg
Verbrauch: 2,15 ml m/10 M.A., entspr. 21 % cis-konj. Dien, bezogen auf die Gesamtsubstanz.

3) Die Wiederholung der Umsetzung auf dem siedenden Wasserbad nach Hückel und Blohm[86,87] ergab, wenn nicht über eine Kolonne destilliert wurde, eine ähnliche Zusammensetzung:

5,5 g (0,036 Mol) Amin wurden mit 3 g (0,043 Mol) Natriumnitrit in 55 ml 10prozentiger Essigsäure (0,088 Mol) 1 Stunde auf dem siedenden Wasserbad umgesetzt und anschließend (nach Zusatz von 7 g NaOH, was einer etwa 10prozentigen Lauge ent-

spricht) 10 Minuten gekocht.

Ausbeute: 2 g schwach gelb gefärbt
$Sdp._{0\ mm}$: 34^{o} - (45-55^{o}) - (56-63^{o})
Das letzte Viertel ging konstant bei 63^{o} über (Acetat?)

Dienzahl:

Einwaage: 127,25 mg
Verbrauch: 1,33 ml m/10 Maleinsäureanhydrid
entspr. 14 % cis-konjugiertem Dien, bezogen auf das Gesamtprodukt.

UV-Spektrum (s.Abb.10):

$\lambda_{max.}$: 242 m
$\varepsilon_{max.}$: 2692 (ergibt einen Gehalt von etwa 20 % trans-konjugiertem Dien, bezogen auf das Gesamtprodukt)

IR-Spektrum:

Ähnlich dem der andern Ansätze.
Daraus durch Vergleich der Intensitäten von O-H-Bande (3 600 c
und C=O-Bande (1 730 cm^{-1}) mit Hilfe von Testgemischen (s.S.10
ermitteltes Verhältnis Alkohol/Acetat: 70 : 30.

Präparative gaschromatographische Trennung der Hexaline

Die Trennung wurde auf einer analytischen Säule (6 m Carbowax 4000) bei 160^{o} und 2 at.He eines Perkin-Elmer Gaschromatographen Mod. 116 durchgeführt. Gespritzt wurde das bei 90^{o} erhaltene Desaminierungsprodukt. Die Fraktionen wurden in Schwefelkohlenstoff aufgenommen. Substanz 2 konnte auf diese Weise rein erhalten werden. Ihr IR-Spektrum (s.Abb.12) stimmt im wesentlichen mit dem des $\Delta^{1,9-5,10}$-Hexalins (I) überein.

UV-Spektrum:	$\lambda_{max.}$	242 m	$\varepsilon_{max.}$ 13510
Literatur:	U.Wörffel	236 m	$\varepsilon_{max.}$ 13680
	S.Dev	242 m	$\varepsilon_{max.}$ 13670

Substanz 1 konnte nicht völlig von 2 getrennt werden. Aus ihrem IR-Spektrum (s.Abb.14) läßt sich jedoch die Anwesenheit des $\Delta^{1,2-9,10}$-Hexalins III erkennen. Sie konnte auf einer

50 m Kapillarsäule mit Polyäthylenglykol als stationärer Phase in zwei Komponenten aufgetrennt werden, wovon der ersten auf Grund des IR-Spektrums und ihrer Retentionszeit (Vergleichssubstanz) die Struktur des $\Delta^{1,2-9,10}$-Hexalins (III) zuzuordnen ist. Bei der zweiten Komponente handelt es sich dann wahrscheinlich um das $\Delta^{1,9-4,10}$-Hexalin (II), was aber, da keine Vergleichssubstanz zur Verfügung steht, nicht absolut sicher behauptet werden kann.
Die Hexaline erscheinen bei der Gaschromatographie stets in der Reihenfolge III, II, I.

Dienzahl der Gesamt-Hexalinfraktion:

Einwaage : 72,50 mg
Verbrauch: 1,37 ml m/10 M.A.
entspr. 25,5 % cis-konjugiert.

Untersuchung der kristallinen Substanz

Die bei Ansatz 1 und 2 angefallene Substanz vom Schmp. 84–86° erwies sich bei Prüfung mit Tetranitromethan als ungesättigt. Ihr IR-Spektrum (s.Abb.15) zeigte, daß es sich um einen Alkohol handelte. Bei der Gaschromatographie (Bedingungen wie bei 1 und 2) traten die gleichen Hexaline auf wie bei Ansatz 1 und 2. Durch gaschromatographische Analyse (s.S.110) der hydrierten Substanz konnte diesem Alkohol die Struktur des $\Delta^{4,10}$-Oktalols-(9) zugeordnet werden.

Analyse: Einwaage: 4,170 mg
gef.: 11,89 mg CO_2 ≙ 77,81 % C ber. 78,90 %
3,86 mg H_2O ≙ 10,36 % H ber. 10,59 %

Hydrierung der Desaminierungsprodukte

100 mg des im Hochvakuum destillierten Desaminierungsproduktes (Ansatz bei 50°) wurden in etwa 20 ml Äthanol gelöst und in Gegenwart von 2 g Palladium/Calciumcarbonat (0,2 g Pd) hydriert. Die Wasserstoffaufnahme erfolgte nur sehr zögernd. Nach 24 Stunden wurde abgebrochen. Nach Abdestillieren des größten Teils des Lösungsmittels wurde der Rückstand gaschro-

matographisch analysiert. Im Gaschromatogramm erschienen praktisch nur die beiden Hexalinpeaks, es war also so gut wie nichts hydriert worden.
Der Ansatz wurde wiederholt mit der doppelten Katalysatormenge und der doppelten Reaktionszeit, wobei die zweite Hälfte des Katalysators erst nach 24 Stunden zugegeben wurde. Im Gaschromatogramm (Perkin-Elmer 116, 2 m Siliconsäule, 130°, 2 at He) erschien jetzt außer den vom nichthydrierten Anteil stammenden Hexalinen ein Peak, dessen Retentionszeit mit der des cis-9-Dekalols übereinstimmte, sowie einige, allerdings sehr verschleppte Peaks mit Retentionszeiten, die denen von α-Dekalolen bzw. -Acetaten entsprachen. (Die Abtrennung des ges. tert. Alkohols gelang auch hier nur über eine unpolare Säule - 2 m Silicon - während auf allen polaren Säulen - Carbowax 4000, Hyprose - Wasser abgespalten wurde).
Das IR-Spektrum der in Schwefelkohlenstoff aufgenommenen Fraktion 1 stimmte völlig mit dem des cis-9-Dekalols überein.
Auf einer Kapillarsäule (50 m Polypropenglykol, 130°, 1 at N_2, Perkin-Elmer 116) konnte auch die zweite Gruppe aufgetrennt und mit Hilfe von Vergleichssubstanzen als Gemisch der verschiedenen α-Dekalole und ihrer Acetate identifiziert werden (s.S.113).

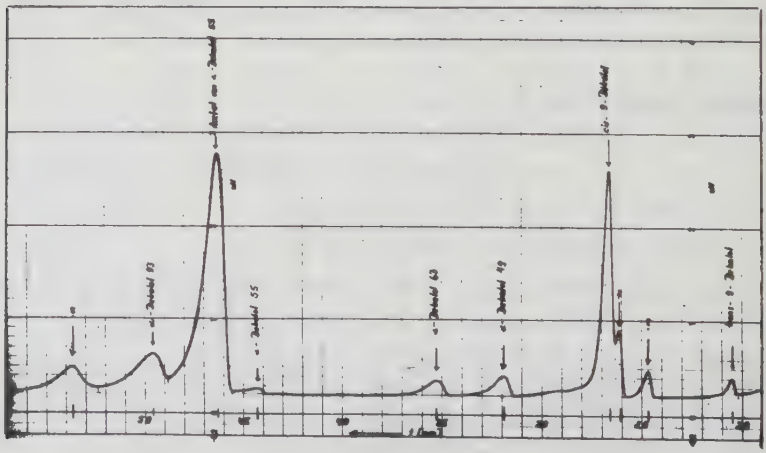


Abb. 17) Kapillarfraktogramm der hydrierten Desaminierungsprodukte

Hydrierung der bei der Desaminierung entstandenen krist. Substanz vom Schmp. 84-86°

50 mg des krist. Alkohols wurden wie oben beschrieben hydriert. Auch hier erfolgte die Wasserstoffaufnahme sehr zögernd.
Gaschromatographie (Bedingungen wie oben): Neben Hexalinen tritt hier nur ein Peak mit der Retentionszeit des cis-9-Dekalols auf. Wegen der geringen zur Verfügung stehenden Menge konnte sein IR-Spektrum nicht aufgenommen werden.

Dünnschichtchromatographie der Desaminierungsprodukte

Die beste Trennung gelang auf einer Kieselgelplatte mit einem Petroläther (Sdp. 34-35°) - Acetongemisch 95 : 5 als Fließmittel. Die Flecke wurden mit Vanillin-Schwefelsäure sichtbar gemacht. Dabei konnte das Desaminierungsprodukt in vier Fraktionen zerlegt werden, und zwar zwei mit großen Rf-Werten, wahrscheinlich Hexaline, und zwei, die nur sehr knapp getrennt wurden und deren Rf-Werte mit dem des cis-9-Dekalols vergleichbar sind, so daß sie als Alkohole bzw. Acetate anzusprechen sind.
Weitere Versuche mit Benzol-Essigester-Gemischen oder Petroläther-Äther-Gemischen wechselnder Zusammensetzung brachten keine bessere Trennung.
Auf einer mit Aluminiumoxyd belegten Platte konnte keine bessere Trennung erzielt werden.

Säulenchromatographie des Desaminierungsprodukts

Säule: Durchmesser: 1,5 cm; wirksame Länge: 50 cm
Füllung: Kieselgel Merck < 0,08 mm
Lösungsmittel: 95 Teile Petroläther (Sdp. 35°) + 5 Teile Aceton
Substanz: 1 g des bei 50° erhaltenen Desaminierungsprodukts

Nach etwa 130 ml erschienen innerhalb von ca. 50 ml Lösung die Kohlenwasserstoffe. Nach weiteren 100 ml erschienen, auf etwa 30 ml verteilt, die nicht getrennten Alkohole und Acetate. Rückstand nach Abdunsten des Lösungsmittels: 800 mg ≙ 80 % der eingesetzten Menge.

Umsetzung von ^{9,10}-Oktalin mit N-Bromsuccinimid

1) 13,6 g (0,1 Mol) ^{9,10}-Oktalin wurden mit 17,8 g (0,1 Mol) frisch hergestelltem N-Bromsuccinimid in 160 ml Tetrachlorkohlenstoff ohne Zusatz eines Aktivators auf dem Wasserbad umgesetzt. Die Reaktion setzte bei 60-65° ein und war nach etwa 5 Minuten beendet. Nach Abfiltrieren vom Succinimid wurde das Lösungsmittel ohne Erwärmen abgesaugt und der Rückstand i.V. destilliert.

Frakt. I Sdp.$_{10}$ 71-72° 9 g n_D^{20} 1,5080

Frakt. II Sdp.$_{10}$ 73-81° 1 g n_D^{20} 1,5448

UV-Spektren:

	max.		max.		max.	
Frakt. I	213 m	3016	-	-	236 m	2434
Frakt. II	213 m	4956	218 m	5089	236 m	5133

Die Maxima bei 213 und 218 m deuten auf die Anwesenheit eines Bromids. Aus dem für das $^{1,9-5,10}$-Hexalin charakteristischen Maximum bei 236 m läßt sich auf Grund der Extinktionskoeffizienten der Gehalt an diesem Dien in Fraktion I auf etwa 17 %, in Fraktion II auf etwa 37 % abschätzen.

Gaschromatographische Analyse (Frakt.I):

(Beckman GC 2; Säule: 4,2 m Carbowax 4000, 130°, 2,5 at.H_2) ca. 82 % ^{9,10}-Oktalin, 2 % Hexalin 1 und 15 % Hexalin 2. Die beiden Hexaline wurden präparativ getrennt, Ihre IR-Spektren in Schwefelkohlenstoff wurden aufgenommen. Dem Hexalin 2 läßt sich auf Grund seines Spektrums (s.Abb.8b S.101 die Struktur mit 1,9-5,10-Doppelbindungen (I) zuordnen. Hexalin 1 zeigt Ähnlichkeit mit dem cis-konjugierten $^{1,2-9,10}$-Hexalin III (s.Abb.14 S.108). Ein genauer Vergleich der Retentionszeiten auf einer Kapillarsäule (Perkin-Elmer 116, 50 m Polypropenglykol, 130°, 1 at.N_2) spricht ebenfalls für diese Zuordnung.

2) 10,8 g (0,08 Mol) $\Delta^{9,10}$-Oktalin wurden mit 14,1 g (0,08 Mol) NBS in 120 ml Tetrachlorkohlenstoff umgesetzt. Das Lösungsmittel wurde nach Abfiltrieren i.V. bei Zimmertemperatur entfernt und der Rückstand ohne Destillation nach der bei Horner gegebenen Vorschrift für thermolabile Bromide mit Kaliumacetat behandelt. Nach Aufarbeitung wurde i.V. destilliert.

Ausbeute: 3 g entspr. 27,5 % d.Th.
Sdp.$_{12}$ 75-79° n_D^{20} 1,5026.

UV-Spektrum: max. 243 m
max. 6700

Dienzahl: 14 % cis-konjugiert
Gaschromatische Analyse (Perkin-Elmer 116, 6 m Carbowax 4000, 160°, 2,5 at.He): 55 % Oktaline, überwiegend $\Delta^{9,10}$, 4,5 % Hexalin 1 (III), 34 % Hexalin 2 (I), 6,5 % Tetralin.

Abspaltung von Bromwasserstoff aus 9,10-Dibrom-trans-Dekalin mit Chinolin

20 g (0,07 Mol) 9,10-Dibrom-trans-Dekalin wurden mit 48 g frisch destilliertem Chinolin innerhalb einer halben Stunde auf 170-210° erwärmt, dann wurde der gebildete Kohlenwasserstoff unter leichtem Vakuum abdestilliert. Bei 70-75 mm ging ein Destillat zwischen 140-145° über, während der Rückstand nach dem Erkalten erstarrte. (Aus dem Rückstand ließen sich nach Ansäuern und Ausäthern nur noch Spuren eines Kohlenwasserstoffs isolieren). Das Rohdestillat wurde nach Trocknen über Kaliumcarbonat nochmals einer Vakuumdestillation unterworfen.

Sdp.$_{30}$ 90-93° n_D^{20} 1,5171

Ausbeute: 5 g

Gaschromatische Analyse: (Beckman GC 2;4 m Polyäthylenglykol mittl. Molgew. 4000, 130°, 2,5 at.H_2)

$\Delta^{1,9}$-Oktalin	13,6 %	durch Vergleichssubstanzen identifiziert
$\Delta^{9,10}$-Oktalin	48,7 %	
Hexalin 1	3,3 %	
Hexalin 2	16,2 %	
Tetralin	18,2 %	

Die Hexaline wurden präparativ gaschromatographisch getrennt (Perkin-Elmer 116, 6 m K 4000, 160°, 2 at. in CS_2).
Hexalin 2 konnte mit Hilfe seines IR-Spektrums eindeutig als $\Delta^{1,9-5,10}$-Hexalin (I) identifiziert werden.
Bei Hexalin 1 ist eine Zuordnung auf Grund des IR-Spektrums nicht möglich. Ein auf einer 50 m Polypropenglykol-Kapillarsäule aufgenommenes Gaschromatogramm zeigt 2 Peaks im Hexalinbereich (Verh. etwa 2,5 : 1), von denen der erste nach der gleichen Retentionszeit erscheint wie das $\Delta^{1,2-9,10}$-Hexalin (III). Beim zweiten müßte es sich dann um das $\Delta^{1,9-4,10}$-Hexalin (II) handeln.

UV-Spektrum: max. 237 m
max. 3337

Abspaltung von Bromwasserstoff aus 2_a3_a-Dibrom-trans-Dekalin mit Chinolin

10 g (0,035 Mol) 2,3-Dibromdekalin Schmp. 85° wurden mit 30 g frisch destilliertem Chinolin im Ölbad langsam erhitzt. Nach Erreichen einer Badtemperatur von 135° wurde ein leichtes Vakuum angelegt, dann weiter erhitzt, bis auf ca. 180°. Dabei destillierte bei 65 mm eine Flüssigkeit zwischen 115 und 130° über, die neben den Reaktionsprodukten noch Chinolin enthielt. Nach Entfernen des Chinolins mit verd. Schwefelsäure wurde das Reaktionsprodukt i.V. destilliert.

Ausbeute: 1 g entspr. 22,5 % d.Th. (ber. für Hexalin)
$Sdp._{14}$: 73-78°
n_D^{20} : 1,4907

UV-Spektrum: max. 266 m
max. 800

Gaschromatische Analyse: (Perkin-Elmer 116, 6 m K 4000, 175°, 2,5 at.He) 85 % trans-$\Delta^{2,3}$-Oktalin, 10 % $\Delta^{9,10}$-Oktalin, 5 % Hexalin.
Das IR-Spektrum zeigt dementsprechend das Bild des trans-$\Delta^{2,3}$-Oktalins. Ein Spektrum der Hexalinfraktion konnte wegen der geringen Menge der zur Verfügung stehenden Substanz nicht auf-

genommen werden.
Der Destillationsrückstand wurde nicht weiter untersucht. Möglicherweise enthielt er als Hauptprodukt Bromoktaline.

Darstellung des $\Delta^{1,9\text{-}5,10}$-Hexalins nach W. Hückel und U. Wörffel[84,85)]

1) 9,10-Dioxydekalin

3,5 g (0,026 Mol) $\Delta^{9,10}$-Oktalin wurden mit 200 ml Benzopersäurelösung in Chloroform (670 mg akt. O, ber. 410 mg) umgesetzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde mit verd. Schwefelsäure hydrolysiert, das Reaktionsprodukt ausgeäthert und nach Entfernung des Äthers im Hochvakuum sublimiert.

Ausbeute: 3,0 g entspr. 70 % d.Th.
Schmp. 90-92° Lit.[84)]: 95° (nach 2maliger H.V.Sublimation und Trocknen über P_2O_5)

2) $\Delta^{1,9\text{-}5,10}$-Hexalin

2 g (0,012 Mol) 9,10-Dioxydekalin wurden im Bombenrohr mit 10 ml 0,2 n Schwefelsäure 5 Stunden auf 150° erhitzt. Nach Aufarbeiten wurde im Vakuum destilliert.

1) $Sdp._9$ 78- 82° 0,75 g n_D^{20} 1,5030
2) $Sdp._9$ 83-110° 0,5 g n_D^{20} 1,5089

Fraktion 1 enthielt nach der gaschromatographischen Analyse (Perkin-Elmer 116, 50 m Polypropenglykol, 130°, 1 at.N_2) (s.Abb.18) neben dem gesuchten Hexalin noch etwa 10 % eines weiteren Hexalins (wahrscheinlich das cis-konjugierte $\Delta^{1,9\text{-}4,10}$-Hexalin) sowie etwa 2-3 % Tetralin.
Fraktion 2 enthielt neben den beiden Hexalinen etwa 15 % Tetralin, außerdem nicht umgesetztes Diol.

Abb. 18) Fraktogramm der Fraktion 1 von $\Delta^{1,2-9,10}$-Hexalin (nach Wörffel)

Versuche zur Darstellung des $\Delta^{4,10}$-Oktalols-(1)

1) 1-Äthinyl-cyclohexanol-(1)

Das zuerst verwendete Äthinylcyclohexanol wurde in Anlehnung an die von P.S.Pinkney und Mitarbeitern[100] angegebene Vorschrift selbst hergestellt.

---

100) P.S.Pinkney, G.A.Nesty, R.H.Wiley u. C.S.Marvel, J.Amer. Chem.Soc. 58, 972 (1936)

In einem 2 l Dreihalskolben, der mit einem KPG-Rührer, Rückflußkühler und zwei Tropftrichtern versehen war, wurden zu einer bei -15° gesättigten Lösung von Acetylen in 400 ml wasserfreiem Äther gleichzeitig eine Lösung von 40 g (ca. 1 Mol) Kalium in 480 ml wasserfreiem tert. Amylalkohol (gelöst unter Stickstoff) + 200 ml wasserfreiem Äther und einer Lösung von 98 g (1 Mol) Cyclohexanon in 200 ml wasserfreiem Äther unter Rühren innerhalb von 4 Stunden zugetropft, wobei außerdem ständig ein schwacher Strom von Acetylen durch die Lösung geleitet wurde. Die Temperatur blieb während des Zutropfens zwischen -15 und -20°. Der Rückflußkühler war mit einem $CaCl_2$-Rohr verschlossen. Nachdem alles zugetropft war, wurde noch 1/2 Stunde weitergerührt und anschließend mit einer Lösung von 75 g (1,4 Mol) Ammonchlorid in 300 ml Wasser zersetzt. Nach Zugabe von weiteren 300 ml Wasser wurde die Ätherschicht abgetrennt, die wäßrige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure deutlich angesäuert und noch zweimal mit insgesamt etwa 200 ml Äther extrahiert. Die erhaltene braune ätherische Lösung wurde mit Wasser gewaschen, wobei der größte Teil der braunen Farbe ins Wasser ging.
Nach Trocknen über Natriumsulfat wurde zunächst der Äther über eine 30 cm, dann der tert. Amylalkohol über eine 15 cm Vigreux-Kolonne abdestilliert.
Der Rückstand wurde i.V. destilliert.

Ausbeute: 105 g entspr. 85 % d.Th.

Sdp.$_{26}$: 85,5-86° n_D^{20} 1,4804

Die Substanz, die nach der Literatur einen Schmelzpunkt von 33° [100] haben soll, wurde über Nacht fest.
Das erhaltene Produkt erwies sich nach der gaschromatographischen Analyse (Perkin, 8 m Hyprose, 140°, 2,5 at He) als rein. Es erschien nach einer Retentionszeit von 54-56 Min.

2) Hydrierung von 1-Äthinylcyclohexanol-(1) zu 1-Vinylcyclohexanol-(1)

94,5 g (0,76 Mol) 1-Äthinylcyclohexanol-(1) wurden in 700 ml Äthanol in Gegenwart von 31 g Palladium auf Calciumcarbonat,

das vorher aushydriert worden war, mit Wasserstoff geschüttelt, bis das zur Hydrierung einer Doppelbindung berechnete Volumen aufgenommen war. Die Hydrierung lief am Anfang sehr rasch, verlangsamte sich dann, zeigte jedoch keinen deutlichen Knick nach vollständiger Bildung der Vinylverbindung.

Der Katalysator wurde nach Abfiltrieren mit Alkohol gewaschen, der Alkohol über eine kurze Vigreux-Kolonne abdestilliert und der Rückstand i.V. destilliert.

Ausbeute: 85 g entspr. 90 % d.Th.
$Sdp._{12}$: 64,5-65,5° n_D^{20} 1,4742 ; Lit.: 1,4781

Nach der gaschromatographischen Analyse enthielt das Produkt nur noch Spuren von Äthinylcyclohexanol und etwa 5 % Äthylcyclohexanol.

3) 1-Vinylcyclohexen-(1)

a) Wasserabspaltung mit Kaliumhydrogensulfat[101]

83 g (0,67 Mol) 1-Vinylcyclohexanol-(1) wurden mit 100 g Kaliumhydrogensulfat unter Stickstoff langsam auf 160° erhitzt, wobei das gebildete Olefin laufend abdestilliert wurde. Nach einer Reaktionszeit von 1 1/2 Stunden ging nichts mehr über. Der Rückstand wurde nach Abkühlen mit Wasser versetzt, ausgeäthert, die ätherische Lösung mit dem Destillat vereinigt und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Äthers über eine 30 cm Vigreux-Kolonne wurde der Rückstand i.V. destilliert.

Ausbeute: 22,7 g entspr. 31,5 % d.Th.
$Sdp._{16}$: 41°
Das Produkt erwies sich als gaschromatographisch rein.

b) Wasserabspaltung mit Jod

50 g (ca. 0,4 Mol) 1-Vinylcyclohexanol-(1) wurden in einem Kolben, der über eine 10 cm lange Vigreux-Kolonne und einen

---

101) I.W.Cook u. C.A.Lawrence, J.Chem.Soc.(London) 1938, 58

Luftkühler mit einer in Methanol/Trockeneis gekühlten Vorlage verbunden war, mit einigen Körnchen Jod langsam auf 165° erhitzt. Bei 145° setzte Wasserabspaltung ein, und bei weiterem Erhitzen ging bei einer Dampftemperatur von 128-144° das gebildete Olefin zusammen mit Wasser über. Nach Abtrennen des Wassers und Trocknen über Natriumsulfat wurde i.V. destilliert.

Ausbeute: 35,5 g entspr. 83,5 % d.Th.
$Sdp._{30}$: 52,5-53,5°

UV-Spektrum: $\lambda_{max.}$ 231 m Lit.: 230 m

Das gebildete Olefin erwies sich als gaschromatographisch rein.

4) Versuche zur Umsetzung von Vinylcyclohexen-(1) mit Vinylacetat

a) Analog der Vorschrift von K.Alder und F.Rickert[96] zur Umsetzung von Cyclopentadien mit Vinylacetat wurden 16,4 g (0,152 Mol) 1-Vinylcyclohexen-(1) mit 15,0 g (0,178 Mol) Vinylacetat (frisch destilliert) im Bombenrohr 10 Stunden auf 185-190° erhitzt. Im Reaktionsprodukt konnte kein Addukt gefunden werden. (Gaschromatographie über eine 4 m lange Diphenylsiliconsäule).

b) 10 g (0,093 Mol) Vinylcyclohexen wurden mit 10 g (0,116 Mol) Vinylacetat in einem Stahlautoklaven von 25 ml Nutzinhalt 37 Stunden auf 200° erhitzt.
Im Gaschromatogramm des Reaktionsprodukts (Perkin, 4 m Diphenylsiliconsäule, 160°, 3,1 at.He) erschienen drei schlecht getrennt Peaks mit Retentionszeiten (15-20 Min.), die in der gleichen Größenordnung liegen, wie die eines zur Kontrolle gespritzten Gemischs von α-Dekalylacetaten. Sie wurden deshalb als die erwarteten Oktalylacetate angesprochen. Mit etwa 4-5facher Retentionszeit erschienen noch zwei weitere Substanzen, bei denen es sich wahrscheinlich um Polymerisationsprodukte handeln dürfte. Der Anteil der als Oktalylacetat angesprochenen Fraktion betrug etwa 15 % des Reaktionsgemischs.

Das Gemisch wurde daraufhin weitere 42 Stunden bei 120° umgesetzt. Das Gaschromatogramm zeigte eine Verminderung des Oktalylacetatanteils, dafür eine Erhöhung des Anteils der Polymerisationsprodukte.
Die Vakuumdestillation des Reaktionsgemischs ergab folgende Fraktionen:

I) 1) $Sdp._{95}$ 24,5° 3,2 g Vinylacetat
2) $Sdp._{16}$ 131-145° 3 g ca.70% Oktalylacetat + 3% Subst.II
3) $Sdp._{16}$ 145-168° 1 g Mischfraktion
4) $Sdp._{16}$ 168-170° 3,5 g prakt. reine Subst.II

Alle Fraktionen entfärben Kaliumpermanganat, wobei allerdings 2 und 3 wesentlich rascher reagieren als 4.
Als Rückstand blieb eine gelbbraune Masse, die glasig erstarrte. Fraktion 2 und 3 wurden gemeinsam einer erneuten Destillation unterworfen:

II) 1) $Sdp._{16}$ 40-129° 1 g 22 % Vinylacetat + 78 % Oktalylacetat
2) $Sdp._{16}$ 130-133° 1 g Oktalylacetat + 2 % Subst.II
3) $Sdp._{16}$ 133-152° 1 g 50 % Oktalylacetat + 50 % Subst.II

Frakt. I/4 n_D^{20} 1,5289
Frakt.II/2 n_D^{20} 1,4937

Die Tatsache, daß bei der Destillation kein Vinylcyclohexen mehr erscheint, spricht dafür, daß die Polymerisationsprodukte in erster Linie daraus entstehen.
Das von Fraktion II/2 aufgenommene UV-Spektrum zeigt das auch bei den Dekalylacetaten auftretende Maximum in der Nähe von 215 m .

II/2 : max. 214 m
max. 1204

I/4 : max. 219 m

Tabellarische Übersicht über die verschiedenen Versuche der Diels-Alder-Synthese mit Vinylacetat und Vinylcyclohexen

Vinylac. g (mMol)	Vinylcyclo. g (mMol)	Lm.	Katal.	Temp. °C	Zeit Std.	Reaktionsprodukte (in g) VA	VC	I	II	Rückst.
15,0(174)	16,4(152)	-	-	190	10	+	+	-	-	+
10,0(116)	10,0 (93)	-	-	200/120	37	3,2	-	2	3,5	9
10,0(116)	4,3 (40)	-	-	200	56	8	-	2	2	2
20,0(232)	4,0 (37)	-	-	200	39	14	-	1,4	-	+
20,0(232)	4,0 (37)	-	-	200	85	12	-	1,3	-	+
1,1(12,7)	1,35(12,5)	CCl_4 200 ml	$AlCl_3$ 1,7 g	20	48	+	+	-	-	Hauptmenge
5,0(58,0)	5,0(46,5)	Benzol 10 g	-	80	36	+	+	Spur	Spur	+
12,9(150)	5,4 (50)	CH_2Cl_2	$AlCl_3$ 50mM	0	0,5	+	+	-	-	+
12,9(150)	5,4 (50)	"	"	0	4,0	+	+	-	-	Hauptmenge
12,9(150)	5,4 (50)	Benzol	Al(Isopr.	20	2	+	+	-	-	+
12,9(150)	5,4(50)	"	"	20	24	+	+	Spur	Spur	+

VA = Vinylacetat; VC = Vinylcyclohexen; I = Gaschromatographiefr.I (Oktalylacetate); II = Gaschromatographiefraktion II (Polymeres Produkt); + = Substanz wurde nur gaschromatographisch nachgewiesen, ihre Menge wurde nicht bestimmt.
Die gaschromatographische Analyse der Oktalylfraktion auf einer 50 m R-Kapillarsäule ergab, daß es sich um mindestens drei Komponenten handelt. Es sind also nicht nur die beiden möglichen 1-Acetate, sondern wahrscheinlich auch die 2-Acetate entstanden.

Hydrierung des bei der Diels-Alder-Synthese erhaltenen Oktalylacetatgemischs

1,4 g Acetatgemisch wurden in 20 ml Eisessig mit ca. 0,2 g Platinoxyd hydriert. Die Wasserstoffaufnahme erfolgte sehr rasch.

Ausbeute: 1 g entspr. 72 % d.Th.
$Sdp._{10}$: 115-125°

Darstellung von Dekalylacetaten als Vergleichspräparate

Die Acetate wurden nach der im DAB 6 beschriebenen Methode durch Umsetzung der Alkohole mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Kaliumacetat dargestellt.

1) Acetat des trans-trans- α -Dekalols (Schmp. 63°)

Aus 2,7 g Dekalol wurden 3,0 g Acetat entspr. 88 % d.Th. erhalten.
$Sdp._8$ 108-110°
n_D^{20} 1,4753

2) Acetat des cis-trans- α -Dekalols (Schmp. 55°)

Aus 1,3 g Dekalol wurden 1,6 g Acetat entspr. 97 % d.Th. erhalten.
$Sdp._9$ 115-120°
n_D^{20} 1,4830

Von beiden Acetaten wurden die IR-Spektren aufgenommen.

Pyrolyse des durch Diensynthese erhaltenen Oktalylacetatgemischs

2 g Acetatgemisch wurden in der schon beschriebenen Pyrolyseapparatur bei 450° umgesetzt, das Reaktionsprodukt wie üblich ausgeäthert und nach Waschen und Trocknen über Natriumsulfat i.V. destilliert.

1) $Sdp._{12}$ 72-78° 0,1 g
2) $Sdp._{12}$ 78-83° 0,1 g
3) $Sdp._{12}$ 83-90° 0,2 g

Dienzahlen:

1) 23,8 % cis
2) 6,0 % cis
3) 2,7 % cis

UV-Spektren:

1) $\lambda_{max.}$ 232 m $\varepsilon_{max.}$ 6982
2) $\lambda_{max.}$ 236 m $\varepsilon_{max.}$ 2400 $\lambda_{max.}$ 266 m $\varepsilon_{max.}$ 805
3) $\lambda_{max.}$ 274 m $\varepsilon_{max.}$ 303

Im Gaschromatogramm (Perkin-Elmer 116, 6 m Polyäthylenglykol 4000, 150°, 2 at.He) erschienen Peaks im Bereich der Dekaline, Oktaline und Hexaline sowie des Tetralins.

L e b e n s l a u f

Am 27. April 1929 wurde ich als erstes Kind des Pfarrers Fritz Waiblinger und seiner Ehefrau Hilde geb. Finkbeiner in Wachbach Kr.Bad Mergentheim geboren.

Nach vierjähriger Grundschulzeit in Wachbach, Lauchheim Kr. Aalen und Waldenbuch Kr. Böblingen besuchte ich von 1940-1941 die Wilhelms-Oberschule in Stuttgart und von 1941-1944 das Progymnasium in Bopfingen Kr. Aalen. Seit Herbst 1944 war ich als Internatsschüler im evang. Landschulheim Urspring bei Blaubeuren, wo ich 1949 die Reifeprüfung ablegte.

Im Herbst 1949 begann ich eine Lehre als Chemielaborant in der pharm.chem. Fabrik Dr. Gustav Klein G.m.b.H. in Zell am Harmersbach, die ich im Herbst 1952 mit der Laborantenprüfung abschloß.

Im Wintersemester 1952/53 begann ich mit dem Chemiestudium an der Universität Tübingen. Im Sommersemester 1955 legte ich das Diplom-Vorexamen und zu Beginn des Wintersemesters 1957/58 die mündliche Prüfung des Diplom-Hauptexamens ab. Anschließend begann ich unter Leitung von Herrn Prof.Dr.Dr.h.c. W. Hückel am Pharm.-chem. Institut in Tübingen mit der Ausführung meiner Diplomarbeit, die ich im Sommer 1959 abschloß. Daran anschließend begann ich an demselben Institut mit der Doktorarbeit. Zu Beginn des Wintersemesters 1958/59 erhielt ich eine Stelle als wissenschaftliche Hilfskraft, und seit 1. Januar 1960 arbeite ich als Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle an diesem Institut.

Seit 18.4.1955 bin ich mit Gertrud geb. Gerspach verheiratet. Am 13.6.1956 wurde uns eine Tochter und am 11.2.1960 ein Sohn geboren.

Meine akademischen Lehrer waren außer Herrn Prof. W. Hückel die Herren Professoren und Dozenten K. Brodersen, H. Hellmann, W. Kimmig, A. Knappwost, G. Kortüm, W. Kossel, K. G. Krebs, E. Menzel, G. Möllenstedt, E. Müller, G. Riek, W. Rüdorff, G. Schramm, H. Schüler, W. Schweizer, G. Wittig.